LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LA TRANSPARENCE DE L'ATMOSPHÈRE. VI. LA BRUME BLANCHE

Par M. J. DUCLAUX.

Sommaire. — On a souvent interprété les mesures de l'absorption atmosphérique en représentant les coefficients d'absorption par la somme de deux termes, l'un de diffusion moléculaire, l'autre indépendant de la longueur d'onde. Ce second terme correspondrait à une brume blanche, faisant disparaître les objets sans modifier leur couleur. Cette brume blanche ne peut être qu'exceptionnelle; dans l'immense majorité des cas, les effets obtenus par les filtres colorés en photographie, et l'observation visuelle, montrent que la brume absorbe les rayons d'autant plus que leur longueur d'onde est plus courte. Des mesures faites spécialement conduisent au même résultat. La décomposition de l'absorption en un terme de diffusion et un terme de brume blanche est donc un artifice qui ne peut donner que des résultats sans valeur.

1. — Les mesures du coefficient d'absorption k de l'atmosphère ont été très souvent représentées par une formule du type

$$k = a + b\lambda^{-m},$$

dans laquelle $b\lambda^{-m}$ est le terme correspondant à la diffusion moléculaire, tandis que a est un terme indépendant de la longueur d'onde, correspondant à ce que j'appellerai une *brume blanche*. Ce mode de décomposition de l'absorption totale revient à admettre qu'il n'y a que deux modes d'affaiblissement de la lumière : la diffusion moléculaire et la brume blanche, à l'exclusion de toute brume *bleue*, c'est-à-dire absorbant les rayons d'autant plus fortement que leur longueur d'onde est plus courte.

Ce mode de décomposition est purement artificiel et soulève, dès qu'on veut lui donner une application générale, de graves objections [1, 2]. Des observations très simples montrent en effet, de la manière la plus évidente, que la brume blanche, si elle existe, ne peut être qu'exceptionnelle, et ne peut par suite intervenir qu'exceptionnellement dans l'interprétation des mesures. Dans la très grande majorité des cas, la brume (en désignant par ce mot, opposé au mot *brouillard*, ce qui limite la visibilité à des distances de l'ordre du kilomètre ou davantage) a un pouvoir absorbant d'autant plus grand que la longueur d'onde est plus faible.

Si la brume blanche existait seule, avec une densité variable d'un jour à l'autre, le Soleil aurait, à une même hauteur au-dessus de l'horizon, toujours la même couleur, avec une brillance variable. L'observation montre au contraire qu'à une petite hauteur le Soleil peut avoir toutes les colorations entre le blanc et le rouge.

Si la brume blanche existait seule, l'emploi des filtres colorés en photographie serait inutile, pour des distances de l'ordre de 10 km ou plus faibles. En effet, pour ces distances le terme de diffusion moléculaire est petit. Soit un objet noir sur fond blanc. Admettons qu'il ne soit perceptible à distance que lorsque la différence de brillance entre l'objet et le fond du ciel est supérieure à 2 pour 100, et que ce chiffre soit atteint à 10 km pour les rayons bleus 0,45 μ). Un calcul simple montre que la différence des brillances, ou contraste, sera 0,026 en lumière jaune, c'est-à-dire que l'emploi d'un filtre jaune monochromatique se traduira par une augmentation de contraste de 0,006 seulement, absolument inappréciable. Pour une limite de visibilité de 10 km en lumière jaune, le contraste pour un objet noir situé à 4 km serait 0,231 (bleu) et 0,246 (jaune). Des millions d'expériences faites par les photographes attestent que les différences réelles sont beaucoup plus grandes, et que par suite la brume blanche ne peut être qu'exceptionnelle (1).

2. — Pour le vérifier, l'emploi de la photographie n'est pas indispensable, et il suffit d'examiner des

(1) Pour un objet vert ou jaune (feuillage) l'emploi d'un filtre vert ou jaune *diminuerait* les contrastes au lieu de les augmenter, c'est-à-dire que les photographes devraient au contraire employer un filtre *bleu*. On voit par là combien l'hypothèse de la brume blanche éloigne de la réalité.

objets lointains au travers de filtres approximativement monochromatiques. Depuis plusieurs années, j'ai fait beaucoup d'observations de ce genre dans des lieux très divers, et dans toutes les circonstances la substitution d'un filtre jaune ou rouge à un filtre bleu a amélioré considérablement les contrastes, même à courte distance quand la diffusion moléculaire n'intervenait que pour une proportion négligeable de l'absorption. Je ne veux pas en conclure que la brume blanche n'existe pas, mais elle est si rare qu'après plusieurs années on peut très bien ne l'avoir jamais rencontrée.

En faisant les observations de très bonne heure, lorsque l'atmosphère est près du point de rosée, l'avantage du filtre jaune ou rouge est moins grand que quelques heures plus tard quand l'air s'est échauffé. Ceci montre qu'à mesure que l'atmosphère tend vers la saturation, l'absorption se rapproche de celle d'un nuage, derrière lequel le Soleil disparaît sans changer de coloration d'une manière évidente.

Je dois noter qu'en plusieurs occasions, avec une atmosphère très voisine de la saturation, les contrastes en lumière jaune ont paru plus forts qu'en lumière rouge. Il est donc possible que dans ces cas il y ait un minimum relatif d'absorption pour une longueur d'onde voisine de 0,57 μ.

3. **Mesures.** — Les faits qui précèdent sont si généraux et si frappants qu'on s'étonne qu'ils puissent être aussi souvent méconnus. Cependant on pourrait leur objecter qu'ils ne sont pas appuyés sur des nombres; qu'il y a des différences selon la couleur dans la perception des contrastes, soit par l'œil, soit par la plaque photographique; et que les objets observables sont colorés et non noirs. Soumises au calcul, ces objections se montrent sans valeur; cependant j'ai tenu à vérifier par des mesures de contraste les résultats qui précèdent.

Les vérifications sont si nettes qu'on peut employer une méthode très simple. Supposons qu'une surface noire soit observée d'un point éloigné, situé sur la même horizontale, en un lieu tel que la surface se projette sur le fond du ciel. La brillance de cette surface sera celle de la couche d'air interposée, et elle tendra vers une limite quand la distance croîtra indéfiniment, si l'éclairement de l'atmosphère reste constant sur toute cette distance. La limite sera la brillance du fond du ciel adjacent à la mire. Le contraste entre la brillance b de la mire et la brillance B du fond du ciel, c'est-à-dire la grandeur $B\text{-}b/B$, ne dépendra que du coefficient d'absorption de l'atmosphère. Si donc la brume est blanche, le contraste sera indépendant de la longueur d'onde, si du moins les distances sont assez courtes pour que la diffusion moléculaire n'intervienne pas.

Les contrastes ont été mesurés par photométrie photographique pour différentes longueurs d'onde isolées par des filtres. Les circonstances atmosphériques n'ont pas été favorables; alors qu'il aurait fallu des brumes denses, rapprochant la limite de visibilité à moins de 10 km, cette limite n'a jamais été inférieure à 25 km en lumière jaune Dans ces conditions, la diffusion moléculaire intervient comme correction. Pour en tenir compte, les observations sont calculées de la manière suivante :

1° On détermine le contraste pour le début de l'ultraviolet (lumière de Wood) et l'on en déduit le coefficient d'absorption correspondant à cette lumière;

2° En soustrayant le terme de diffusion moléculaire, on obtient la densité de la brume, densité indépendante de la longueur d'onde si la brume est blanche;

3° Admettant que la brume est blanche, en ajoutant à sa densité constante celle de la diffusion moléculaire pour les longueurs d'onde des différents filtres, on obtient le contraste *calculé* pour ces filtres;

4° Soit Δ la différence (contraste observé-contraste calculé). En cas de brume blanche et de mesures parfaites, tous les Δ devraient être nuls; par suite des erreurs de mesure, qui sont une fraction importante des quantités à mesurer, on trouvera des nombres positifs et négatifs dont la somme algébrique sera nulle ou très petite. Si au contraire la brume est bleue, toutes les longueurs d'onde utilisées étant dans le spectre visible, c'est-à-dire plus grandes que celle de la lumière de Wood, les Δ seront systématiquement positifs.

Résultats. — Les mesures ont été faites à onze dates différentes, pour sept filtres laissant passer les longueurs d'onde 0,37, 0,42, 0,45, 0,48, 0,54, 0,58, 0,65 μ. Je ne donnerai pas le détail des résultats obtenus, mais seulement le résultat d'ensemble.

1° *Nombres bruts.* — Sur 53 différences :

31 sont positives	Somme 1,86
22 sont négatives	Somme 0,92

Ainsi les nombres positifs l'emportent du double sur les négatifs; on doit en conclure que la brume blanche, si elle existe, n'est en tout cas pas la seule : ce qui suffit à ruiner le mode de décomposition incriminé.

2° *Nombres corrigés.* — Cette première conclusion est rendue incomparablement plus nette par un examen plus attentif. Pour des études de ce genre, une mire noire artificielle ne peut être employée, car il faudrait lui donner des dimensions prohibitives (de l'ordre de 10 m). Il faut donc, comme dans toutes les études de visibilité qui font partie du programme des météorologistes, utiliser les mires naturelles : je me suis servi d'un rideau de feuillage vert. J'ai déjà montré [1] que cette mire a un albedo faible, même dans le jaune et le vert. Sa brillance est presque négligeable vis-à-vis de celle du fond du ciel dans l'ultraviolet, mais elle augmente à mesure qu'on se rapproche du jaune et ne diminue

que faiblement dans le rouge, le ciel lui-même étant peu brillant pour cette couleur. A la condition que toutes les mesures soient faites à la même heure, la brillance de la mire par rapport au ciel est peu variable et l'on peut envisager des valeurs moyennes qui sont les suivantes, en fonction de la longueur d'onde que laissent passer les filtres :

3700	4200	4500	4800	5400	5700	6500
0,032	0,042	0,061	0,072	0,162	0,179	0,121

Les contrastes observés seront donc inférieurs aux contrastes qu'aurait donnés une mire noire; une correction facile permet de passer des uns aux autres. Nous continuerons à appeler contrastes *observés* les nombres ainsi corrigés. La comparaison des contrastes observés et calculés, faite comme il est dit au paragraphe précédent, donne les résultats suivants :

42 différences positives	Somme	3,39	Moyenne	0,080
10 » négatives	»	0,37	»	0,037

La somme des valeurs positives est maintenant neuf fois plus grande que celle des négatives, celles-ci étant d'ailleurs en moyenne de l'ordre des erreurs possibles.

On peut en conclure que la brume blanche, en supposant qu'elle existe, est en tout cas exceptionnelle. Normalement la brume est bleue, comme les expériences qualitatives le faisaient prévoir.

Mesures en lumière bleue. — Les nombres obtenus pour le filtre bleu (0,45 μ) sont anormaux. Pour toutes les autres couleurs, le contraste observé est en moyenne, après correction de brillance de mire, notablement supérieur au contraste calculé. Au contraire pour le bleu la différence moyenne est négligeable.

	4200	4500	4800	5400	5700	6500
Δ moyen....	0,035	0,005	0,066	0,085	0,112	0,107

Il y aurait donc un excès d'absorption dans le bleu. Il est remarquable que je suis déjà arrivé à la même conclusion dans une étude précédente [1] de telle sorte que l'existence de cet excès d'absorption est maintenant appuyée par deux séries d'expériences indépendantes.

J'avais attribué cet excès à la présence possible du peroxyde d'azote. J'ai su depuis que Reynolds [3] avait effectivement constaté la présence de peroxyde d'azote et en avait fait le dosage; il a été retrouvé par Paneth et Edgar [4]. Mon hypothèse est donc confirmée, au moins qualitativement. Les quantités trouvées sont en général inférieures à celles que j'avais envisagées (par mètre cube, 0,03 mg maximum au lieu de 0,02 mg moyenne), mais comme j'avais reconnu la très grande variabilité du NO_2 il n'y a pas pour le moment contradiction entre ces chiffres, qui sont du même ordre.

Si du tableau des différences Δ nous éliminons, comme nous avons le droit de le faire, celles qui sont relatives à la lumière bleue, l'inexistence de la brume blanche devient encore plus nette :

32 différences positives donnent pour somme...	3,10
3 » négatives » » ...	0,03

4. **Loi réelle de l'absorption de la brume.** — Bien que les expériences qui précèdent n'aient pas été conduites comme des mesures de précision, on peut en tirer une valeur moyenne des propriétés optiques de la brume dans les conditions de ces expériences. Les valeurs moyennes des contrastes, corrigées pour la brillance propre de la mire, sont :

3700	4160	4540	4700	5400	5700	6500
0,395	0,524	0,547	0,605	0,679	0,699	0,746

La distance de la mire, réduite à la densité normale de l'atmosphère, est 7 300 m. Si d'après ces nombres on calcule les coefficients d'absorption, et si l'on en retranche les valeurs données par la formule de Rayleigh (considérées comme une première approximation grossière), on obtient les coefficients d'absorption K de la brume moyenne. Ces coefficients sont à peu près en fonction inverse de la longueur d'onde, car le produit $K\lambda^{-1}$ est à peu près constant :

$K\lambda^{-1}$ ..	230	209	254	225	217	216	231

Nous retrouvons dans ces chiffres le supplément d'absorption spécifique pour le bleu, déjà signalé.

5. **Brume de surface et brume d'altitude.** — Ces mesures ont été faites en août et septembre, dans un pays entièrement couvert de végétation et à l'abri des fumées. La brume n'était pas épaisse, puisque la limite de visibilité en jaune était comprise entre 25 et 120 km. Elle était nettement *bleue*, comme on vient de le voir.

Si la brume de surface est bleue, rien n'autorise à penser que la brume d'altitude soit blanche. Il faudrait admettre que les particules qui la forment sont plus grosses que celles qui existent près du sol. Cette hypothèse demanderait une preuve formelle, sans laquelle elle est inacceptable.

Quand cette preuve n'est pas donnée, nous avons le droit de dire que la décomposition de l'absorption atmosphérique à grande altitude, en un terme de diffusion moléculaire et un terme indépendant de la longueur d'onde, est un artifice qui ne correspond pas au phénomène réel, et que les conséquences tirées de ce mode de décomposition sont sans valeur.

Manuscrit reçu le 10 juin 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. Duclaux, *J. de Physique*, 1935, **6**, p. 401. — [2] J. Duclaux, *J. de Physique*, 1939, **10**, p. 367. — [3] Reynolds, *Nature*, 1938, **142**, p. 571; *J. Soc. Chem. Ind.*, 1930, 168 T. — [4] Paneth et Edgar, *Nature*, 1938, **142**, p. 112 et 571.

LES SPECTRES *L* D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DU THORIUM ET SES NIVEAUX CARACTÉRISTIQUES

Par Yvette CAUCHOIS
(Maître de Recherches scientifiques)
et Marie-Louise ALLAIS
(Ingénieur E.P.C.I., Boursière de Recherches).
Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Paris.

Sommaire. — Cet article expose une étude précise d'ensemble sur le spectre d'émission L du thorium comprenant la mesure de toutes les raies fortes, la mise en évidence de nombreuses raies faibles de dipôles, de quadrupôles ou interdites, ainsi que de nombreux « satellites », avec la précision que permet leur intensité. Une étude spéciale a été faite des émissions intéressant les niveaux $P(P_I, P_{II,III}$, et $P_{IV,V})$ de cet atome. Les discontinuités d'absorption et leurs structures intimes ont été analysées.

On a déterminé les valeurs énergétiques de tous les niveaux du thorium qui prennent part aux émissions X normales. Ces valeurs qui diffèrent sensiblement de celles jusqu'ici admises (jusqu'à 25 V, 30 pour 100 sur certains niveaux) pourront servir entre autres dans l'interprétation des spectres corpusculaires des éléments lourds.

Introduction. — L'insuffisance de données quantitatives coordonnées sur le spectre L du thorium nous avait incitées à en refaire une étude d'ensemble. Nous en avons déjà publié un compte rendu sommaire mais incomplet [1].

Dans le présent article nous allons préciser quelques détails d'expérience et rapporter l'ensemble des résultats obtenus pour les raies d'émission, les discontinuités d'absorption et leurs structures ainsi que les niveaux d'énergie de l'atome qui peuvent s'en déduire. On verra que de nombreuses émissions faibles ont été décelées et mesurées par nous en plus de celles qui faisaient l'objet de notre première Note; plusieurs jusqu'ici inconnues, au moins pour cet élément. Nous avons pu déterminer quelques niveaux complémentaires.

Dispositif expérimental. — Nous avons employé le thorium sous forme d'oxyde ou de métal. Le petit tube à rayons X démontable qui nous a servi fonctionnait sous 30 à 40 kV (tension constante). Le produit émissif, en poudre fine, était fixé sur une anticathode de cuivre; c'était, soit $Th\,O^2$, soit Th, soit un mélange, en proportions relatives convenables, de substances destinées à fournir les raies de référence nécessaires à la mesure, enregistrées sur une certaine hauteur du cliché. En voici la liste : Pd, Rh, Mo (métal); Zr, Y (oxyde); Rb (chlorure), Se, As (élément); Ge (oxyde).

Les déterminations de longueurs d'onde des raies du thorium ainsi encadrées étaient faites principalement (en premier ou second ordre) par rapport aux raies K α_1 des éléments cités, enregistrées en divers ordres, pour lesquels nous avons admis les valeurs retenues dans le traité de Siegbahn [2], sauf pour Pd et Rh [3] et Ge [4]. Nous avons employé un spectrographe à focalisation de 40 cm de diamètre analogue à celui de 20 cm décrit en détails par l'une de nous [5], et travaillé avec plaque photographique exclusivement.

Nous avons fait plusieurs séries de clichés :

L'une à l'aide d'une lame de quartz ayant subi la taille Curie et dont, conformément aux indications de Hulubei, nous utilisons le plan (130) très dispersif (constante réticulaire 1,17 Å; dispersion 5,5 u.x./mm dans notre cas). La réflexion de premier ordre est intense, celle de second ordre pratiquement nulle, d'où une grande simplicité d'interprétation des spectres, spécialement précieuse dans le cas des émissions très faibles que nous avons recherchées. Les autres à l'aide de micas de très bonnes qualités cristallines, en divers ordres et sur différents plans réflecteurs. La dispersion étant sur $(\bar{2}01)$, en premier ordre, environ 12 u.x./mm, le pouvoir de résolution était meilleur que 0,5 u.x. La possibilité de choisir divers ordres de réflexion pour le spectre à analyser et pour les raies de référence permet des mesures de précision. Pour le plan peu incliné $(\bar{2}01)$, nous avons vérifié que dans notre méthode de transmission les corrections d'indice sont négligeables.

La comparaison des clichés faits avec quartz et avec mica donne des recoupements précieux et des confirmations utiles.

Ce dispositif expérimental nous a permis de dédoubler les émissions jusqu'alors non séparées β_2 (791,92) et β_4 (790,98), ainsi que β_1(763,63) et β_5 (763,15). Nous pouvions distinguer parfaitement les raies très proches β_6 et YK α_1; γ_6 et Mo K $\beta_1\beta_3$; γ'_4 et Rh K α_1, etc.

Les pointages ont été faits à l'aide de comparateurs à microscopes. Nous avons trouvé pratique pour la détection des raies faibles l'examen des

clichés sur un appareil de projection de la Société genevoise qui en donne une vue d'ensemble sous un grossissement 10.

Pour certaines résolutions ainsi que pour l'analyse des spectres d'absorption nous avons eu recours à un microphotomètre de Moll.

Spectre d'émission.— On se reportera aux clichés de la Planche I.

I. Raies de diagrammes. — Le Tableau I rassemble les émissions de diagrammes. A côté de nos mesures nous avons éventuellement rappelé celles d'autres auteurs, afin de justifier le présent travail. Les longueurs d'onde (λ en u.x.) des raies les plus fortes — déjà données dans notre Note préliminaire — sont écrites en caractères gras. Les émissions faibles (en caractères ordinaires) sont données ici par nous pour la première fois; à côté de chaque fréquence observée nous avons indiqué la valeur calculée à l'aide des fréquences d'émission des raies fortes dans tous les cas où cela était possible.

Tableau I_a.

Transitions à partir de L_I.

λ U.X. des mesures antérieures (a).	Transition.	Notation.	Nature de la raie.	λ U.X.	$\frac{\nu}{R}$ observé.	$\frac{\nu}{R}$ calculé.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ observé.
	L_I						
	M_I		*i*	non observée		1125,66	
791,92	M_{II}	β_4	d	**790,98**	**1152,08**		**33,942**
753,24	M_{III}	β_3	d	**753,28**	**1209,74**		**34,781**
728,6	M_{IV}	β_{10}	q	**728,81**	**1250,35**		**35,360**
721,8	M_V	β_9	q	**722,15**	**1261,88**		**35,523**
	N_I		*i*	646,2₅	1410,1	1409,92	37,551
640,79	N_{II}	γ_2	d	**640,93**	**1421,79**		**37,707**
634,13	N_{III}	γ_3	d	**634,33**	**1436,59**		**37,902**
	N_{IV}		*q*	626,3	1455,0	1454,98	38,144
	N_V		*q*	625,1₅	1457,7	1457,48	38,180
	$N_{VI,VII}$		*q*	614,7	1482,5	1482,56	38,503
	O_I		*i*	613,3	1485,8	1485,92	38,546
611,2	O_{II}	γ'_4	d	**611,29**	**1490,73**		**38,610**
609,5	O_{III}	γ_4	d	**609,77**	**1494,45**		**38,658**
	$O_{IV,V}$		*q*	607,0	1501,3	1500,86	38,747
	P_I		*i*			1502,90	
604,6	$P_{II,III}$	γ_{13}	d	**605,83**	**1504,17**		**38,784**
	$P_{IV,V}$		*d*	–	–	–	–

(*a*) Référence des nombres en caractères ordinaires : Siegbahn [2]; référ. des nombres en italique : Kaufman [9].

Voici quelques remarques qui nous semblent utiles pour certaines des émissions observées.

A. *Raies de dipôles.* — $L_I M_{II}$ (β_4). Accollée à β_2 vers les courtes ondes, s'en distingue bien sur clichés moyennement exposés. Nous n'avons pas pu en séparer l'émission (par quadripôles) à attendre toute proche : $L_{II} M_{III}$.

$L_{III} O_{IV,V}$ (β_5). Fine. Se sépare nettement de β_1 comme on le verra (*fig.* 1, *Pl. II*). Nous n'avons pu la résoudre en ses composantes.

Tableau I_b.

Transitions à partir de L_{II}.

λ U.X. des mesures antérieures (a).	Transition.	Notation.	Nature de la raie.	λ U.X.	$\frac{\nu}{R}$ observé.	$\frac{\nu}{R}$ calculé.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ observé.
	L_{II}						
852,8	M_I	η	d	**852,73**	**1068,65**		**32,690**
	M_{II}		*i*	832,2	1095,0	1095,07	33,091
	M_{III}		*q*	non sépar. de β_4		1152,73	
753,56	M_{IV}	β_1	d	**763,63**	**1193,34**		**34,546**
756,4	M_V		*q*	756,3	1204,9	1204,92	34,712
673,4	N_I	γ_5	d	**673,56**	**1352,91**		**36,782**
	N_{II}		*i*	non observée		1364,78	
	N_{III}		*q*	660,6	1379,5	1379,58	37,142
651,76	N_{IV}	γ_1	d	**651,85**	**1397,97**		**37,389**
	N_V		*q*	650,7	1400,4	1400,47	37,422
	$N_{VI,VII}$		*q*	639,3₅	1425,3	1425,55	37,753
637,4	O_I	γ_8	d	**637,73**	**1428,93**		**37,801**
	O_{II}		*i*	635,6	1433,7	1433,72	37,864
	O_{III}		*q*	non sépar. de γ_3		1437,44	
631,13	O_{IV}	γ_6	d	**631,34**	**1443,39**		
	O_V		*q*	non sépar. de γ_6			**37,992**
	P_I		*d*	630,3	1445,8		38,024
	P_{II}		*i*				
	P_{III}		*q*	629,9	1446,6		38,034
	P_{IV}		*d*	628,65	1449,56		38,073
	P_V		*q*				

(*a*) Référence des nombres en caractères ordinaires : Siegbahn [2]; référ. des nombres en italique : Kaufman [9].

Émissions $L_{II} P_I$ *et* $L_{III} P_I$. — Au cours de son étude du spectre L du radium, Hulubei [6] a pour la première fois signalé la contribution du niveau P_I dans les spectres d'émission X. Nous observons dans le spectre du thorium une raie voisine de γ_6 à 630,3 u.x.; une autre, voisine de β_5, à 761,85 u.x. Les différences de fréquence de ces raies à L_{II} (1450,31) et L_{III} (1200,48) sont égales (à la précision de ces mesures) : 4,4 et 4,5 ν/R.

TABLEAU I_c.

Transitions à partir de L_{III}.

λ U.X. des mesures antérieures (*a*).	Transition.	Notation.	Nature de la raie.	λ U.X.	$\frac{\nu}{R}$ observé.	$\frac{\nu}{R}$ calculé.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ observé.
	L_{III}						
1112,8	$\mathbf{M_I}$	1	**d**	**1112,84**	**818,87**		**28,616**
1078,5	M_{II}		*d*	1077,85	$845,4_5$	845,36	29,077
1009,0	M_{III}		*q*	1009,3	902,9	903,02	30,048
965,85	$\mathbf{M_{IV}}$	α_2	**d**	**965,76**	**943,58**		**30,718**
954,05	$\mathbf{M_V}$	α_1	**d**	**954.05**	**955,16**		**30,906**
826,46	$\mathbf{N_I}$	β_6	**d**	**826,18**	**1102,99**		**33,211**
817,6	N_{II}		*q*	817,2	$1115,1_5$	1115,07	33,394
	N_{III}		*q*	806,6	1129,8	1129,82	33,612
793,94	$\mathbf{N_{IV}}$	β_{15}	**d**	**793,78**	**1148,01**		**33,882**
791,92	$\mathbf{N_V}$	β_2	**d**	**791,92**	**1150,71**		**33,922**
775,2	$N_{VI,VII}$	β'_7	*q*	775,03	1175,79		34,290
772,8	$\mathbf{O_I}$	β_7	**d**	**772,82**	**1179,15**		**34,339**
769,8	O_{II}		*q*	769,7	1183,9	1184,01	34,408
767,5	O_{III}		*q*	767,4	1187,5	1187,73	34,460
Th $L\beta_1$	$\mathbf{O_{IV,V}}$	β_5	**d**	**763,15**	**1194,09**		**34,570**
	P_I		*d*	$761,8_5$	1196,1		34,585
760,5	$P_{II,III}$		*q*	761,1	1197,3	1197,45	34,602
	$P_{IV,V}$		*d*	$759,3_4$	$1200,0_8$		34,642

(*a*) Référence des nombres en caractères ordinaires : Siegbahn [2]; référ. des nombres en italique : Kaufman [9].

Il nous a semblé légitime de les considérer comme dues respectivement aux passages (permis pour dipôles) $L_{II}P_I$ et $L_{III}P_I$. Elles sont d'ailleurs très proches des émissions de quadripôles $L_{II}P_{III}$ et $L_{III}P_{II,III}$ (identifiées d'après la fréquence de γ_{13} $L_I P_{II,III}$) et du même ordre d'intensité.

Afin d'éclaircir complètement cette question des émissions LP_I nous avons jugé utile de faire quelques clichés pour l'uranium afin d'y rechercher les raies correspondantes. Obtenus dans des conditions expérimentales analogues à celles décrites ci-dessus pour le thorium, ils nous montrent :

1° Entre $L_{III}P_{II,III}$ et β_5 ($L_{III}O_{IV,V}$) la raie signalée par Claësson [7] ($\lambda = 723{,}7_1$ u.x.) identifiée par Hulubei avec $L_{III}P_I$;

2° Entre $L_{II}P_{III}$ et γ_6 ($L_{II}O_{IV}$) une raie bien définie ($\lambda = 592{,}8$ u.x.). L'existence de cette raie qui n'avait pas encore été signalée nous semble appuyer encore les vues de Hulubei sur la manifestation des émissions LP_I car elle peut s'interpréter comme due à $L_{II}P_I$.

En effet si l'on admet pour la raie $723{,}7_1$ l'identification $L_{III}P_I$, on peut prévoir, à l'aide des valeurs données par Claësson [7] pour β_1 et α_2,

$$\left(\frac{\nu}{R}\right) L_{II}P_I = \left(\frac{\nu}{R}\right) L_{III}P_I + \left(\frac{\nu}{R}\right) \beta_1 - \left(\frac{\nu}{R}\right) \alpha_2 = 1537{,}47\,\frac{\nu}{R}.$$

La fréquence de la raie 592,8 u.x. est de 1537,2 ν/R. La réalité des émissions $L_{II}P_I$ et $L_{III}P_I$ pour ces éléments lourds nous paraît ainsi bien établie.

Raies $L_{II}P_{IV}$ *et* $L_{III}P_{IV,V}$ *et absorption propre de l'anticathode.* — Sur nos clichés d'émission l'absorption propre de l'anticathode se manifeste nettement. Pour L_{III} et L_{II} on observe les raies blanches ainsi que les structures d'absorption, de fréquences supérieures à celle de la discontinuité respective, avec un contraste meilleur, relativement à la variation de densité du noircissement de part et d'autre de L_{III} et L_{II}, que dans le cas d'un absorbant non excité. Il n'est pas certain que les longueurs d'onde de ces différentes raies ou structures soient les mêmes dans les deux cas — absorbant excité ou non excité cathodiquement — les déplacements apparents étant cependant encore trop proches de l'erreur de pointage possible, pour qu'il soit permis d'en décider catégoriquement.

Tout contre les raies blanches L_{III} et L_{II}, vers les grandes ondes, apparaissent deux raies noires, que nous avons identifiées à $L_{III}P_{IV,V}$ et $L_{II}P_{IV}$ qu'il est raisonnable d'attendre dans cette région. La première est large, la deuxième plus fine; leurs intensités sont supérieures à celles de $L_{III}P_{II,III}$ et $L_{II}P_{III}$ (ou $P_{II,III}$).

B. *Raies de quadripôles.* — Toutes les transitions de quadripôles à attendre ont été observées à l'exclusion de :

$L_{II}M_{III}$ non séparable de β_4 elle-même très proche de β_2;
$L_{II}O_{III}$ non séparable de γ_8;
$L_{II}O_V$ non séparable de γ_6.

Quant à $L_{III}O_{II}$ et $L_{III}O_{III}$ on verra plus loin combien il est difficile de les distinguer des satellites de β_2, voisins.

C. *Transitions interdites.* — Au cours de ces dernières années plusieurs auteurs (dont l'une de nous) ont observé des émissions de fréquences à peu près égales à celles de certaines transitions interdites aussi bien pour les dipôles que pour les quadripôles.

Nous avons pointé sur nos clichés du thorium quatre raies que nous identifions à L_IN_I, L_IO_I, $L_{II}M_{II}$ et $L_{II}O_{II}$. Les deux premières sont déjà connues pour la plupart des éléments lourds. Hulubei a observé $L_{II}O_{II}$ du radium [6]. Quant à $L_{II}M_{II}$ elle n'a, croyons-nous, pas encore été signalée pour d'autres atomes; contrairement aux trois autres elle apparaît ici assez fine; nous avons contrôlé sur les raies K α correspondantes l'absence d'anti-

moine afin d'éliminer une confusion possible avec Sb K β_1, deuxième ordre (Sb K β_1 416,22 u.x.; Th L_{II} M_{II} 832,2 u.x.).

Encore quelques remarques sur les trois autres :

L_I N_I est très faible et floue;

L_I O_I bien nette, mais large elle aussi. Sa longueur d'onde (613,3) différant peu de celle de ULγ_1 (613,50) nous avons vérifié l'absence de UL β_1 pour nous assurer de la validité de son attribution au thorium ;

L_{II} O_{II} faible et large, n'était connue que pour le radium et le mercure.

II. Raies « hors diagramme ». — *Satellites Lα.* — Nous rappelons sans plus les résultats obtenus par l'une de nous pour le thorium au cours d'une analyse d'ensemble des satellites Lα des éléments lourds [8].

Tableau II.

Satellites Lα.

Référence.	Satellite.	λ U. X.	$\frac{\nu}{R}$	$\frac{\Delta\nu}{R}$ à α_1.
8*a*	α^x	950,05	959,18	+4,02
	α^{ix}	950,79	958,43	+3,27
	α'	952,30	956,91	+1,75
8*b*	$\alpha_1^=$	955,1	954,10	—1,06

Satellites Lβ. — Si l'on veut faire une recherche approfondie de ces émissions en accroissant non seulement le temps de pose, mais surtout le contraste et le pouvoir de résolution, on ne peut que constater la grande richesse et la complexité des émissions dans cette région spectrale, comme au voisinage de Lα. Sur nos meilleurs clichés nous avons pointé un grand nombre de maxima apparents d'intensité; nous rapportons ici les plus intenses ou ceux qui sont assez définis pour que l'on ose parler de raies spectrales distinctes, ce qui n'est pas toujours le cas. Il y a lieu en outre de prendre garde à la parution possible, à ce taux d'intensité, d'émissions étrangères.

Kaufman [9] avait signalé quatre satellites de Th β_2; pour plus de clarté nous avons rappelé ses valeurs dans notre tableau. Il omit toutefois de mentionner que les longueurs d'onde de trois d'entre elles sont très sensiblement égales à celles de raies d'émission connues :

β_2^{I} et Zr Kα_2,
β_2^{III} et Zr Kα_1,
β_2^{IV} et Sr Kβ_3.

Or il est toujours possible chimiquement qu'un échantillon de thorium contienne du zirconium ou du strontium. Kaufman n'indique pas la nature du produit employé et ne signale aucun contrôle de pureté spectroscopique.

Nos clichés montrent bien trois raies en bon accord, à la précision de 0,1 u.x. environ, avec β_2^{I}, β_2^{II} et β_2^{III} signalées par Kaufman. β_2^{II}, libre de toute coïncidence est la plus forte; β_2^{I} encore très forte, mais un peu plus faible, prolonge sur nos clichés la raie Kα_2 du Zr enregistrée comme référence sur une petite hauteur du spectre. Quant à β_2^{III} elle apparaît exactement dans le prolongement de Zr Kα_1; comme elle est beaucoup plus faible que la raie en coïncidence avec Zr Kα_2 il n'y a aucun doute que, même en présence d'un peu de Zr, cette dernière émission ne soit due en majeure partie à Th β_2^{I}. Pour contrôler la pureté du produit quant au Zr nous n'avions plus que la possibilité de nous référer à Zr Kβ_1; comme elle n'est pas visible sur nos clichés et vu, d'une part les intensités relatives connues de Zr α_1 et Zr β_1, et d'autre part l'intensité de la raie observée à 784,3 sur nos clichés, nous pouvons conclure que celle-ci est bien due, au moins principalement, au Th; d'après les courbes de Kaufman il s'agit de β_2^{III}. Sur certains de nos clichés une très faible émission semble prolonger Sr Kβ_3 (référence); c'est l'émission mentionnée par Kaufman comme Th β_2^{IV}; il ne semble pas qu'il s'agisse de Sr Kβ_3, car aucune raie dans le rapport d'intensité voulu n'apparaît dans le prolongement de Sr β_1; mais d'autre part une raie de longueur d'onde un peu inférieure (à 780,6 u.x.) est plus intense sur nos clichés, si bien que la nomenclature dans ce cas semble bien arbitraire.

Nous avons encore pointé d'autres raies, dont cinq bien nettes. Les deux plus proches de β_2, situées de part et d'autre de β_2^{III} ne trouvent pas place dans les diagrammes de Kaufman pour ces satellites; les trois plus éloignées se placent assez bien sur ses courbes relatives à β_2^{V} β_2^{VI} et β_2^{VII} extrapolées depuis le Bi (83) jusqu'à ce numéro atomique.

Les mesures ne peuvent être précises. En effet cette région spectrale est surchargée d'émissions faibles (satellites ou raies de diagramme L_{III} O_{II}, L_{III} O_{III}). Pour certaines de ces raies les pointages n'ont pu y être faits sur les clichés pris en deuxième ordre car elle est alors couverte par l'intense émission Kα du cuivre en premier ordre. Nous les avons faits sur mica premier ordre (pouvoir séparateur malheureusement faible) et quartz (130) (une raie blanche de structure cristalline peut perturber les mesures pour β_2^{V}).

Il faut remarquer que, suivant les conditions d'expérience, ce sont, soient les satellites de β_2, soient les raies de quadripôles L_{III} O_{II}, L_{III} O_{III} qui sont prépondérantes; les mesures respectives ont été généralement faites sur des clichés différents.

Satellites Lγ. — Nous n'avons pas observé dans la région spectrale correspondante, d'émissions bien nettes en dehors de celles attribuables aux transitions normales.

Spectre d'absorption. — L'absorbant était une couche mince de Th O^2 adhérant sur du papier à

cigarette graissé. Nous le placions entre la fenêtre du tube à rayons X et le cristal et de telle manière que les rayonnements secondaires qu'il émettait ne pussent atteindre la plaque photographique. Dans certains cas où l'absorbant avait été placé trop près de la fenêtre une émission assez importante du Th sous l'action des rayons X incidents intenses ainsi que des électrons qui s'échappaient du tube à travers la fenêtre mince d'Al, diffractée par le cristal, faisait apparaître sur nos clichés les raies d'émission les plus fortes du thorium. Ceci pouvait entraîner des erreurs de pointage des discontinuités et nous avons rejeté les clichés ainsi perturbés.

TABLEAU III.

Satellites de β_2 *et* $L_{III}O_{II,III}$.

Nombres de Kaufmann [9].	Raie.	λ U.X.	$\frac{\nu}{R}$.	$\frac{\Delta\nu}{R}$ à partir de β_2.
	β_2	791,92	1150,71	0
788,6	β_2^{I} ($Zr\alpha_2$)	788,5	1155,70	5,0
787,3	β_2^{II}	787,5	1157,17	6,5
		785,4	1160,26	9,6
784,3	β_2^{III} ($Zr\alpha_1$)	784,3	1161,89	11,2
		782,8	1164,11	13,4
781,8	β_2^{IV} ($Sr\beta_3$)	781,8	1165,60	14,9
		780,6	1167,40	16,7
		779,0	1169,79	19,1
		777,2	1172,50	21,8
	β_2^{V}	771,0	1181,93	31,2
769,8	[$L_{III}O_{II}$	769,7]	[1183,92]	[33,2]
	β_2^{VI}	768,4	1185,93	35,2
767,5	[$L_{III}O_{III}$	767,4]	[1187,48]	[36,8]
	β_2^{VII}	766,2	1189,33	38,6

Même dispositif spectrographique que pour l'émission. Les clichés ont été pris en premier et deuxième ordre du mica ($\bar{2}01$) et premier ordre du quartz (130).

Comme anticathode émissive nous avons pris l'uranium, le tungstène, puis l'or, afin d'éliminer successivement toutes les erreurs qui pouvaient provenir de la proximité des raies d'émission par rapport aux discontinuités à mesurer.

Mêmes références que pour l'émission.

Nous avons pointé le maximum de contraste des discontinuités et le centre des raies blanches ou noires de structure d'absorption au comparateur; sur microphotogrammes les points d'inflexion pour les discontinuités.

Les discontinuités L_{III} et L_{II} doivent correspondre théoriquement aux passages $L_{III}P_{IV,V}$ (probabilité plus grande pour $L_{III}P_V$) et $L_{II}P_{IV,V}$ (probabilité plus grande pour $L_{II}P_{IV}$). On imagine au thorium 2 électrons sur $P_{IV,V}$, cependant que Q_I aurait déjà commencé lui-même à se constituer avec 2 électrons; il est donc probable que les énergies de ces niveaux extérieurs sont déjà assez bien définies pour que l'on comprenne la parution de raies blanches très marquées dans les discontinuités d'absorption L_{III} et L_{II}. Nous remarquons d'ailleurs que la discontinuité L_{III} est plus étalée et la raie blanche L_{III} plus large que ce n'est le cas pour L_{II}, ce qui s'explique peut-être par le fait que P_V est moins étroitement quantifié que P_{IV}.

TABLEAU IV.

Spectre d'absorption L *du thorium.*

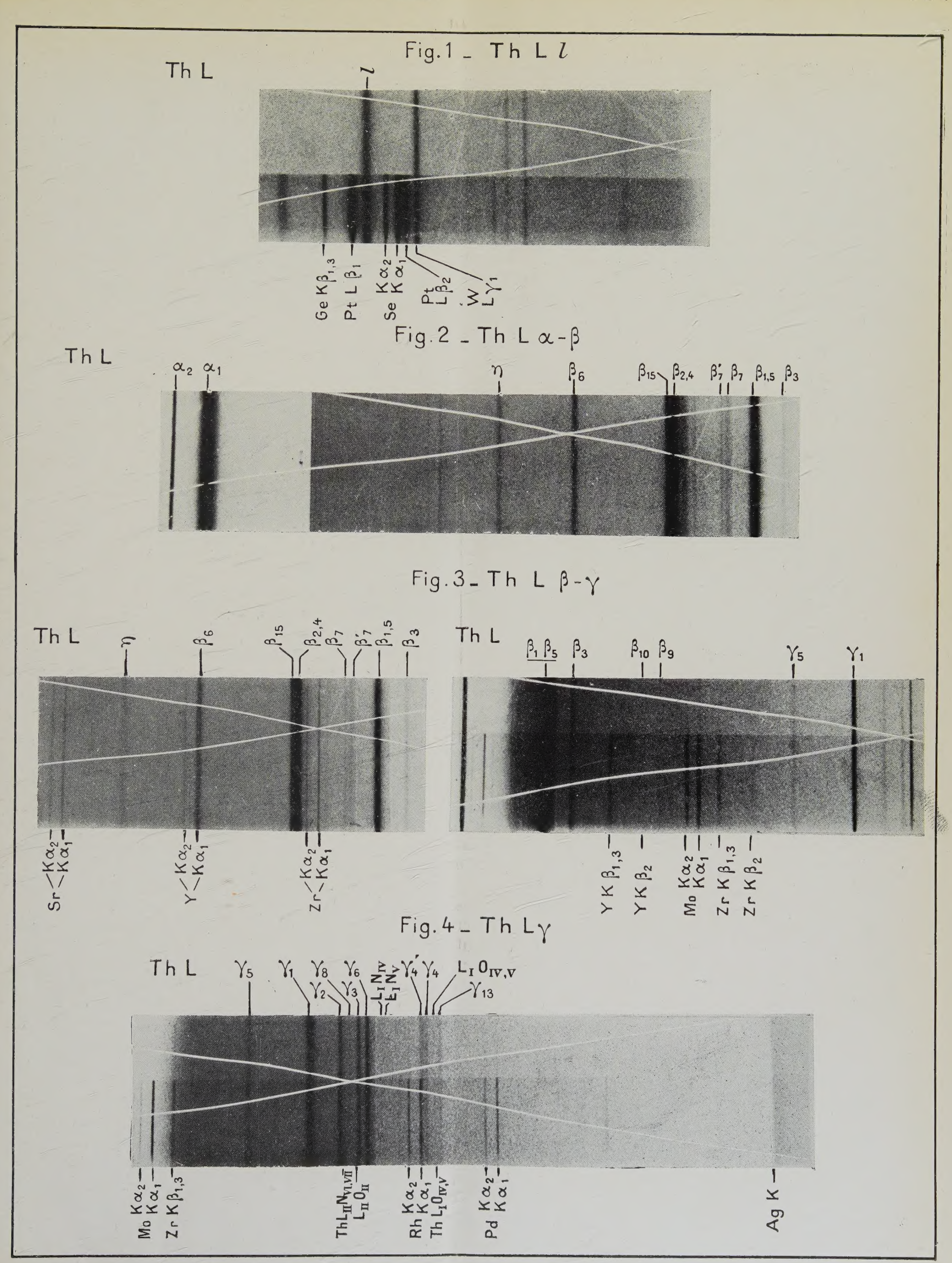
λ U.X. mesure antérieure (a).		λ U.X.	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	$\frac{\Delta\nu}{R}$.
	L_{III}				
760,0	Discontinuité..	759,09	1200,48	34,648	0
	Raie blanche..	758,70	1201,09	34,657	0,61
	Raie noire	757,6	1202,84	34,682	2,36
	L_{II}				
629,3	Discontinuité..	628,56	1449,77	38,076	0
	Raie blanche..	628,10	1450,84	38,090	1,07
	L_I				
603,9	Discontinuité..	604,55	1507,35	38,825	

(*a*) Valeurs les plus récentes citées par Siegbahn [2] provenant de : A. Sandström, *Zeit. Physik*, 1930, **65**, p. 632.

Rappelons que nous avons mesuré dans le spectre d'émission deux raies que nous avons appelées $L_{III}P_{IV,V}$ et $L_{II}P_{IV}$; elles sont chacune de longueurs d'onde un peu supérieures à celles des points d'inflexion des courbes microphotométriques des discontinuités d'absorption et semblent coïncider avec le commencement de celles-ci. Les mécanismes respectifs de l'émission et de l'absorption restent donc encore obscurs sur certains points dans ce cas.

Nous avons apporté grand soin à la mesure de nos spectres d'absorption. Cependant on remarquera que la différence des fréquences d'absorption L_{II} et L_{III} ainsi mesurées est inférieure d'environ $0{,}5\ \nu/R$ à la valeur de $L_{II} - L_{III}$ déduite des différentes raies d'émission; il semble bien que cet écart ne puisse être entièrement attribuable aux erreurs expérimentales. Il s'explique peut-être en partie par la différence d'énergie entre les niveaux finaux les plus probables qui ne seraient pas les mêmes pour l'absorption L_{III} que pour l'absorption L_{II}. D'autre part la différence d'énergie entre les deux raies blanches L_{II} et L_{III} est égale à celle des différences $L_{II} - L_{III}$ calculées à partir des diverses raies d'émission, ce qui est normal.

Les règles de sélection relatives à L_I imposent,


Fig.1 _ Th L l
Th L
l
Ge K $\beta_{1,3}$
Pt L β_1
Se K α_2 K α_1
Pt L β_2
W L γ_1
Fig.2 _ Th L α-β
Th L
α_2 α_1 η β_6 β_{15} $\beta_{2,4}$ β_7' β_7 $\beta_{1,5}$ β_3
Fig.3 _ Th L β-γ
Th L
η β_6 β_{15} $\beta_{2,4}$ β_7 β_7' $\beta_{1,5}$ β_3
Sr K α_2 K α_1
Y K α_2 K α_1
Zr K α_2 K α_1
Th L
β_1 β_5 β_3 β_{10} β_9 γ_5 γ_1
Y K $\beta_{1,3}$
Y K β_2
Mo K α_2 K α_1
Zr K $\beta_{1,3}$
Zr K β_2
Fig.4 _ Th L γ
Th L
γ_5 γ_1 γ_8 γ_2 γ_6 γ_3 $L_I N_{IV}$ $L_I N_V$ γ_4' γ_4 $L_I O_{IV,V}$ γ_{13}
Mo K α_2 K α_1
Zr K $\beta_{1,3}$
Th $L_{II} N_{VI,VII}$ $L_{II} O_{II}$
Rh K α_2 K α_1
Th $L_I O_{IV,V}$
Pd K α_2 K α_1
Ag K

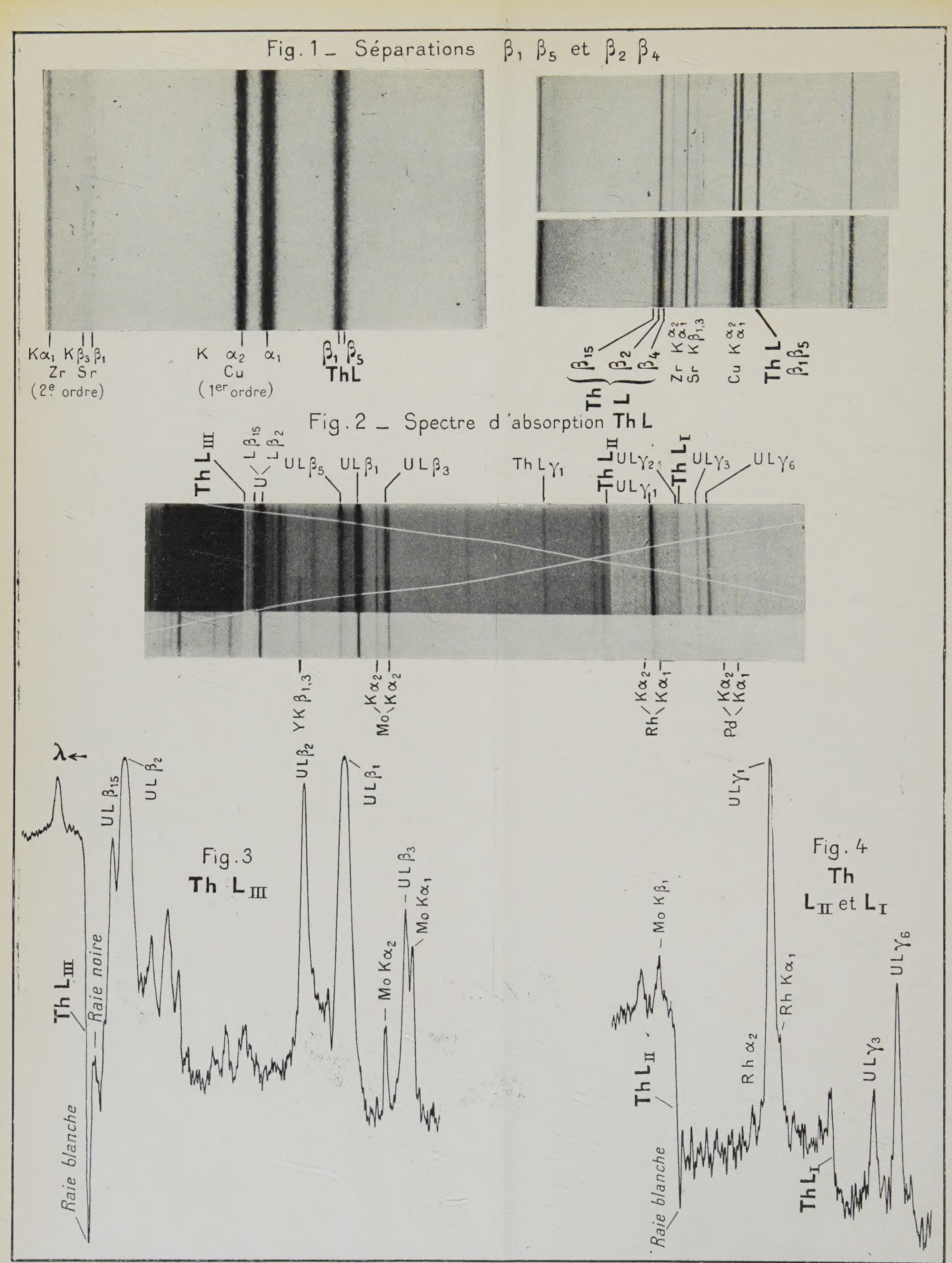


Fig. 1 _ Séparations β1 β5 et β2 β4
Kα1 Kβ3 β1
Zr Sr
(2e ordre)
K α2 α1
Cu
(1er ordre)
β1 β5
ThL
Th { β15 β2 β4 } L
Zr Kα2 α1
Sr Kβ1,3
Cu K α2 α1
Th L β1β5
Fig. 2 _ Spectre d'absorption Th L
Th LIII
U L β15 L β2
U L β5
U L β1
U L β3
Th L γ1
Th LII
U L γ2
U L γ1
Th LI
U L γ3
U L γ6
Y K β1,3
Mo Kα2 Kα2
Rh Kα2 Kα1
Pd Kα2 Kα1
λ←
Fig. 3
Th LIII
Raie blanche
Raie noire
U L β15
U L β2
U L β2
U L β1
Mo Kα2
U L β3
Mo Kα1
Fig. 4
Th
LII et LI
Mo K β1
U L γ1
Rh Kα1
Rh α2
Th LII
Raie blanche
Th LI
U L γ3
U L γ6

étant donnée la constitution des couches électroniques extérieures de l'atome de thorium, que le mécanisme d'absorption le plus probable corresponde à l'éjection de l'électron L_I sur $Q_{II,III}$, encore « vide d'électrons », s'il est permis d'employer cette image commode mais simpliste. Conformément aux idées connues sur l'interprétation des raies blanches d'absorption, nous n'observons pas ici de raie blanche sur L_I.

La différence de fréquence entre L_I et L_{III} d'après les spectres d'absorption est un peu supérieure à cette même différence déduite des raies $\beta_9\ \alpha_1$ et $\beta_{10}\ \alpha_2$; elle devrait représenter, à la précision des mesures, la différence d'énergie entre $P_{IV,V}$ et $Q_{II,III}$.

Niveaux d'énergie (Tableau V_b). — Nous reproduisons ci-contre (Tableau V_a) le schéma des calculs qui, selon un artifice classique, permet d'évaluer les fréquences des différents niveaux d'énergie à l'aide des fréquences des raies d'émission les plus fortes et de la seule fréquence de la discontinuité d'absorption L_{III} prise — assez arbitrairement — comme référence de base pour les énergies. En dehors de ceux qui figuraient dans notre Note préliminaire nous calculons ici les niveaux $N_{VI,VII}$, P_I et $P_{IV,V}$.

Nous donnerons une mention spéciale à ces derniers.

TABLEAU V_a.

Calcul des niveaux du thorium à partir de $L_{III} = 1200,48$.

	$L_{II} - L_{III}$	$\frac{\Delta\nu}{R}$ moyen.	L_{II}
$\eta - l$	249,78		
$\gamma_5 - \beta_6$	249,92		
$\beta_1 - \alpha_2$	249,76	249,83	**1450,31**
$\gamma_1 - \beta_{15}$	249,96		
Raies blanches $L_{II} - L_{III}$	249,75		
	$L_I - L_{III}$		L_I
$\beta_{10} - \alpha_2$	306,77		
$\beta_9 - \alpha_1$	306,72	306,74	**1507,22**

		$\frac{\Delta\nu}{R}$ moyen.
	K	
$L_{III} + K\alpha_1$[10]	8076,02	**8075,9**
$L_{II} + K\alpha_2$[10]	8075,70	
	M_I	
$L_{II} - \eta$	381,66	**381,63**
$L_{III} - l$	381,61	
	M_{II}	
$L_I - \beta_4$	355,14	**355,14**
	M_{III}	
$L_I - \beta_3$	297,48	**297,48**

TABLEAU V_a (*suite*).

		$\frac{\Delta\nu}{R}$ moyen.
	M_{IV}	
$L_{II} - \beta_1$	256,97	**256,93**
$L_{III} - \alpha_2$	256,90	
	M_V	
$L_{III} - \alpha_1$	245,32	**245,32**
	N_I	
$L_{II} - \gamma_5$	97,40	**97,44**
$L_{III} - \beta_6$	97,49	
	N_{II}	
$L_I - \gamma_2$	85,43	**85,43**
	N_{III}	
$L_I - \gamma_3$	70,63	**70,63**
	N_{IV}	
$L_{II} - \gamma_1$	52,34	**52,40**
$L_{III} - \beta_{15}$	52,47	
	N_V	
$L_{III} - \beta_2$	49,77	**49,77**
	$N_{VI,VII}$	
$L_{III} - \beta'_7$	24,69	**24,69**
	O_I	
$L_{II} - \gamma_8$	21,33	**21,35**
$L_{III} - \beta_7$	21,38	
	O_{II}	
$L_I - \gamma'_4$	16,49	**16,49**
	O_{III}	
$L_I - \gamma_4$	12,77	**12,77**
	$O_{IV,V}$	
$L_{II} - \gamma_6\ O_{IV}$	6,92	**6,39**
$L_{III} - \beta_5$	6,39	
	P_I	
$L_{II} - L_{II}\ P_I$	4,5	**4,4**
$L_{III} - L_{III} P_I$	4,38	
	$P_{II,III}$	
$L_I - \gamma_{13}$	3,05	**3,05**
	$P_{IV,V}$	
$L_{II} - L_{II}\ P_{IV}$	0,75	**0,40**
$L_{III} - L_{III} P_{IV,V}$	0,40	

Niveaux P. — Nous avons apporté grand soin à l'étude de toutes les émissions auxquelles participent les niveaux P, aussi bien qu'à celles des positions des discontinuités et des raies blanches et noires qui les accompagnent. Les énergies en jeu sont malheureusement faibles surtout pour P_{IV} et P_V

et les erreurs expérimentales possibles du fait de la largeur même de ces émissions ou absorptions rendent les conclusions quantitatives hasardeuses. Nous donnons les valeurs de P_I, $P_{II,III}$ et $P_{IV,V}$ tirées de nos mesures et des niveaux admis pour L_{III} (expérimental), L_{II} (calculé) et L_I (calculé). Pour $P_{IV,V}$ les erreurs sont de l'ordre des valeurs rapportées; les valeurs obtenues ici pour ce niveau semblent nettement supérieures à celles que l'on déduit pour l'uranium des nombres de Claësson pour les raies qu'il identifie à $L_{III}P_{IV,V}$ et $L_{II}P_{IV,V}$ (à considérer plutôt comme $L_{II}P_{IV}$ seulement selon nous) et des données

TABLEAU V_b.

Valeur des niveaux du thorium exprimés en $\frac{\nu}{R}$ et en volts.

Niveau.	Fréquence en $\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	Volts.
K	8075,9	89,866	109404
L_I	1507,22	38,823	20418,3
L_{II}	1450,31	38,083	19647,3
L_{III}	**1200,48**	**34,648**	**16262,9**
M_I	381,63	19,535	5169,9
M_{II}	355,14	18,845	4811,1
M_{III}	297,48	17,248	4030,0
M_{IV}	256,93	16,029	3480,6
M_V	245,32	15,663	3323,4
N_I	97,44	9,871	1320,0
N_{II}	85,43	9,243	1157,3
N_{III}	70,63	8,404	956,8
N_{IV}	52,40	7,239	709,9
N_V	49,77	7,055	674,2
$N_{VI,VII}$	24,69	4,969	334,5
O_I	21,35	4,621	289,2
O_{II}	16,49	4,061	223,4
O_{III}	12,77	3,574	173,0
$O_{IV,V}$	6,39	2,53	87
P_I	4,4	2,10	60
$P_{II,III}$	3,0₅	1,75	41
$P_{IV,V}$	0,4	0,63	5,₅

récentes sur l'absorption L de cet élément. Ce devrait être l'inverse, d'après les numéros atomiques respectifs de ces deux éléments, ce qui jette peut-être un doute sur l'une au moins des identifications admises.

Les recoupements avec les spectres optiques restent encore impossibles.

Niveau P_I de l'uranium. — De nos nouvelles observations sur les raies $L_{II}P_I$ et $L_{III}P_I$ de l'uranium nous pouvons déduire les valeurs du niveau P_I. De nouvelles déterminations des fréquences d'absorption L de l'uranium récemment faites dans notre laboratoire ont donné pour L_{III} une valeur un peu différente de celle jusqu'ici admise : 1264,32 ν/R; en s'aidant des fréquences d'émission données par Claësson on déduit :

$$L_{II} : 1542,73\,\frac{\nu}{R}.$$

$$\left.\begin{array}{l} L_{III} - L_{III}P_I = 5,2 \\ L_{II} - L_{II}P_I = 5,5 \end{array}\right\} P_I = 5,35.$$

D'où le petit Tableau suivant pour les trois éléments lourds qui se trouvent déjà étudiés :

TABLEAU VI.

P_I.	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	Volts.
U 92	5,3	2,30	72
Th 90	4,4	2,10	60
Ra 88	3,2	1,79	43,5

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie physique de Paris et grâce à l'aide matérielle du Service National de la Recherche Scientifique. A ce double titre nous tenons à exprimer notre reconnaissance à M. Jean Perrin. M. le Professeur Hulubei, Directeur de Recherches à la C.N.R.S., a bien voulu s'intéresser de très près à cette étude et nous l'en remercions très vivement.

Manuscrit reçu le 6 octobre 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Y. Cauchois et M. L. Allais, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, p. 344.
[2] M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2 te Aufl. 1931.
[3] S. Elg, *Zeit. Physik*, 1937, **106**, p. 315.
[4] J. A. Bearden et C. H. Shaw, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, p. 18.
[5] Y. Cauchois, *Ann. Phys.*, 1934, 2e série, **1**, p. 215.
[6] H. Hulubei, *J. de Phys. et Rad.*, 1937, p. 260.
[7] H. Claësson, *Zeit. Physik*, 1936, **101**, p. 499.
[8] Y. Cauchois. *a. C. R.*, 1936, **202**, p. 2068;
b. C. R., 1937, **205**, p. 519.
[9] S. Kaufman, *Phys. Rev.*, 1934, **45**, p. 385.
[10] E. Ingelstam, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.*, 1936, 4e série, V, **10**, p. 1.

RECHERCHES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES EN ÉLECTROPHOTOLUMINESCENCE

Par Georges DESTRIAU et Pierre LOUDETTE.

Sommaire. — Dans l'excitation de la luminescence de certaines substances par la seule action des champs électriques intenses, électrophotoluminescence, on observe une déformation des bandes d'émission. En opérant avec des champs sinusoïdaux de fréquence 50 p dont on accroît progressivement la valeur maximum, l'émission, dans la majorité des cas, se trouve avantagée vers les courtes longueurs d'onde, dans de plus rares cas, l'émission se trouve au contraire avantagée vers les grandes longueurs d'onde. Les auteurs décrivent une méthode leur ayant permis d'étudier quantitativement le phénomène. De ce qui précède il résulte que la bande d'électrophotoluminescence est assez différente de la bande de phosphorescence, c'est bien ce qui s'observe sur les photographies de spectres.

Introduction. — L'un de nous a déjà décrit dans des Mémoires antérieurs [1] les divers phénomènes présentés par les composés luminescents dans les champs électriques intenses :

a. Accélération de la luminescence résiduelle après excitation aux rayons de courte longueur d'onde, ultraviolet ou rayons X (effet Gudden et Pohl), effet s'observant encore même plusieurs semaines après irradiation.

b. Accélération de l'action extinctrice des rayons infrarouges (par exemple une substance irradiée simultanément aux rayons X et aux rayons infrarouges s'éteint partiellement et instantanément à chaque mise sous le champ alors que sans infrarouge, dans les mêmes conditions on observe au contraire un renforcement fugace d'éclat).

c. Corrélativement des phénomènes plus complexes d'extinction partielle précédée ou non d'accroissement fugace d'éclat de la phosphorescence, suivant la durée d'irradiation et après excitation en lumière blanche.

Ces trois effets s'observant soit en champ constant, soit en champ sinusoïdal, mais avec beaucoup plus d'intensité dans ce dernier cas.

d. Excitation de luminescence en dehors de toute autre cause d'excitation par la seule action des champs électriques variables intenses (électro-photoluminescence). Les diverses apparences du phénomène pour différentes lois de variation du champ ayant été reliées à la faible conductibilité interne propre des cristaux isolés de S Zn.

Rappelons que dans ces expériences la substance est noyée dans une huile isolante entre deux électrodes planes, dont l'une transparente, *complètement isolées par du mica*, les conditions expérimentales sont donc différentes de celles réalisées par divers auteurs dans l'étude de l'action des *faibles courants*, notamment, R. T. Dufford, D. Nightingale et L. W. Gaddum [2] sur les composés de Grignard, A. Guntherschultze et M. Gerlach [3] sur le tungstate de calcium et le rubis, Betz [4] sur les minces couches d'alumine formées par voie électrolytique, Déchêne [5] sur le S Zn, expériences dans lesquelles les conditions paraissent moins bien déterminées; influence importante de l'humidité sur la conductibilité des poudres luminescentes et partant, d'après les auteurs eux-mêmes, sur l'intensité de l'effet observé, d'où possibilité d'actions secondaires d'électrolyse dans la mince pellicule d'eau enrobant les microcristaux, Voyatzakis [6], superposition d'un effet de champ dans la région des discontinuités de potentiel au voisinage des électrodes, enfin dans certains cas superposition possible d'une thermoluminescence.

Rappelons enfin que nos expériences d'excitation par les champs électriques ont pu être répétées récemment dans le vide (10^{-6} mm de mercure) en dehors cette fois de tout liquide isolant [7].

L'un de nous avait déjà signalé que dans le phénomène d'excitation par les champs électriques (quatrième phénomène indiqué) le maximum d'intensité de la bande d'émission se déplaçait à mesure qu'on accroissait le champ excitateur. Nous nous sommes principalement attachés au cours de ce travail à l'étude de cette déformation des bandes d'émission, étude qui a déjà fait l'objet d'une courte note [8] que nous nous proposons de compléter en y joignant de nouveaux résultats.

Principe de la méthode. — Nous avons opéré avec des champs sinusoïdaux de fréquence industrielle 50 p en adoptant des cellules de 5/100e à 10/100e de millimètre d'épaisseur constituées comme on l'a déjà indiqué. On a déjà signalé que dans ces conditions l'émission totale de lumière $\mathcal{E}$ est une fonction du champ maximum H de la forme

$$\mathcal{E} = A\,e^{-\frac{B}{H}} \quad (A \text{ et } B \text{ deux constantes}),$$

les courbes $\log \mathcal{E} = f(1/H)$ devraient donc être des droites. En fait, pour de très grandes latitudes de variation du champ on observe une très légère concavité vers le haut, on doit donc adopter une forme plus rigoureuse

$$\mathcal{E} = A H^n\,e^{-\frac{B}{H}} \quad (n \text{ voisin de } 2).$$

Nous nous sommes proposé de vérifier cette loi non plus pour l'émission totale mais pour des portions étroites de la bande d'émission localisées en différentes régions spectrales. On conçoit aisément que si la loi et notamment la valeur de B qui règle surtout l'allure de la courbe est une fonction de la longueur d'onde, l'émission dans les champs plus intenses sera avantagée vers les régions à B élevé.

Dispositif de mesure. — L'appareil se compose d'un spectroscope Hilger à déviation constante dont la fente est éclairée dans sa moitié supérieure par une feuille translucide f (*fig.* 1) éclairée par une lampe à argon L située à distance variable et dans sa moitié inférieure grâce au prisme à réflexion totale p par la lumière venant de la cellule c.

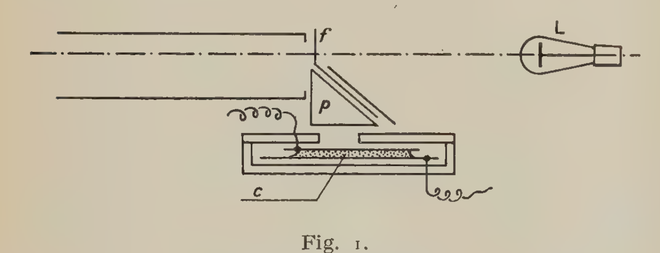


Fig. 1.

Grâce à ce dispositif on obtient donc à la fois l'un en dessus de l'autre, d'une part, le spectre de référence de l'argon et d'autre part le spectre de luminescence étudié. La fente est choisie assez large de manière à ce que les raies de l'argon soient assez étalées pour permettre les comparaisons photométriques, pour faciliter ces dernières nous avons placé dans le plan du micromètre un diaphragme rectangulaire étroit de manière à ne conserver dans le champ d'observation qu'une région spectrale réduite.

L'ensemble de l'appareil est placé dans une chambre dont les murs sont peints en noir, la lampe à argon étant assez éloignée en accroît progressivement la tension efficace appliquée entre les électrodes de la cellule jusqu'à l'obtention au spectroscope de l'égalité d'éclairement des deux plages, puis on approche la lampe et l'on accroît de nouveau la tension jusqu'à nouvelle égalité des plages, ainsi de suite. On note chaque fois la valeur de la tension efficace V et la distance de la lampe à la feuille translucide f.

Le champ maximum appliqué H étant proportionnel à V et les éclairements de la feuille translucide étant inversement proportionnels aux carrés des distances de la lampe témoin à la feuille f (loi que nous avons au préalable vérifiée par un dispositif à cellule photoélectrique) on a les éléments pour établir les courbes $\log \mathcal{E} = f(I/H)$, en fait, au lieu de porter I/H en abscisses nous avons porté la quantité I/V qui lui est proportionnelle (V tension appliquée).

Pour les limites réduites de variation du champ dans lesquelles nous sommes restés, $\log \mathcal{E}$ est pratiquement fonction linéaire de I/H, le coefficient angulaire des droites correspondantes fournissant B. Toutefois du fait de la légère courbure signalée (concavité vers le haut) les droites $\log \mathcal{E} = f(I/H)$ tendraient à être de plus en plus relevées pour des régions de variations localisées vers les champs de plus en plus intenses. Afin d'éliminer l'erreur qui en résulterait sur les déterminations relatives de B, nous nous sommes arrangés, pour une même bande, à encadrer toutes les mesures dans des limites voisines de champ. Les figures 2, 3 et 4 indiquent les résultats pour trois échantillons différents, sur chacune de ces figures les droites correspondantes à des régions spectrales différentes ont subi une translation d'ordonnées de manière à rendre les figures plus intelligibles.

Vérification préalable de la stabilité des cellules. — Comme les mesures durent un certain temps il nous a paru nécessaire de vérifier la stabilité des cellules utilisées, nous avons opéré sur trois échantillons, S Zn phosphorogène Cu (Guntz 13), cristaux mixtes de S Zn S Cd à 10 pour 100 de S Cd phosphorogène Cu et cristaux de S Zn phosphorogène Mn (Guntz 93).

Les cellules constituées avec le premier échantillon sont remarquablement stables, un fonctionnement continu de 10 h sous tension élevée, à la limite de rupture du mica, renouvelé pendant plusieurs jours consécutifs ne les affecte pratiquement pas, de plus, en faisant croître et décroître rapidement le champ excitateur les points représentatifs de $\log \mathcal{E}$ en fonction de I/V se répartissent tous sur la même courbe. Ce sulfure bien que très faiblement phosphorescent est particulièrement sensible à l'action du champ, en résumé, il constitue une substance de choix avec laquelle nous avons opéré sans inquiétude, tout à loisir, en répartissant largement les mesures dans six régions spectrales différentes.

Avec les cristaux mixtes S Zn S Cd les cellules sont moins stables, après quelques heures de fonctionnement à tension élevée on constate une agglutination de l'huile et, par suite, une diminution d'éclat, la perte de substance diélectrique, comme on l'a signalé dans une note précédente, amenant une diminution du champ intérieur des cristaux sensibles situés dans les régions correspondantes. Nous nous sommes donc abstenus de prolonger les mesures et c'est pourquoi avec cette substance nous n'avons opéré que dans trois régions spectrales.

D'autre part, en faisant alternativement croître puis décroître le champ rapidement, les points représentatifs de $\log \mathcal{E}$ en fonction de I/V ne se répartissent pas sur une même courbe, tout se passe comme si la sensibilité était accrue après fonctionnement à des champs plus intenses, cette amélioration n'est que passagère, car après un temps de repos relati-

vement bref, la cellule se retrouve dans son état primitif. De plus en faisant la moyenne entre deux séries consécutives de mesures à champ croissant puis décroissant, on obtient toujours des droites parallèles, donc des valeurs de B identiques quel que soit l'historique des états d'excitation antérieurs. Nous avons donc opéré en laissant toujours un temps de repos entre chaque mesure et par précaution nous avons effectué des moyennes entre déterminations consécutives à champ croissant puis décroissant.

Nous avons opéré de la même façon avec les cristaux de S Zn à phosphorogène Mn (Guntz 93) pour lesquels on observe à la longue, comme pour S Zn-S Cd, une agglutination de l'huile.

Cet effet d'agglutination, qui dans bien des cas amène une détérioration de la cellule au bout d'un temps plus ou moins long, a retenu notre attention, il se produit avec certains sulfures plus fortement qu'avec d'autres, avec certains sulfures il est même pratiquement inexistant et les cellules se conservent indéfiniment. Actuellement il nous semble lié avec la facilité plus ou moins grande suivant laquelle, dans les champs intenses, ces substances perdent à froid des électrons par émission Lilienfeld, des expériences sont en cours pour vérifier ce point.

Résultats. — Les courbes des figures 2, 3 et 4 donnent les résultats obtenus pour les trois sulfures

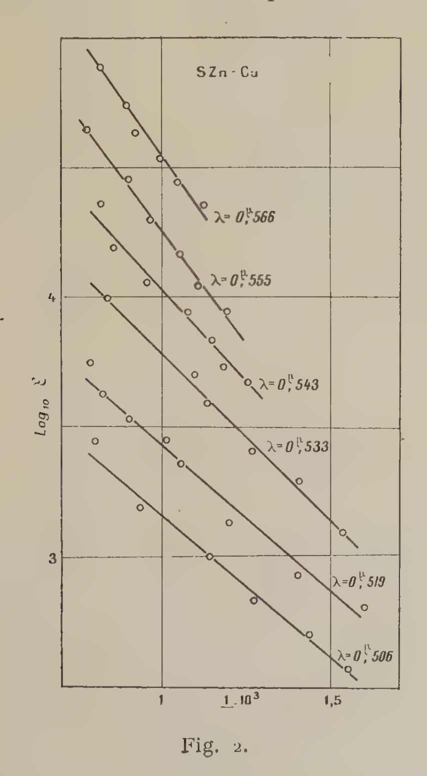


Fig. 2.

étudiés. Dans le cas du sulfure Guntz 13, S Zn-Cu (*fig.* 2) les droites sont d'autant plus inclinées, donc B d'autant plus élevé que la longueur d'onde est grande. Dans ce cas en accroissant le champ l'émission se trouve avantagée vers les grandes longueurs d'onde. Dans le cas de S Zn-S Cd (*fig.* 3),

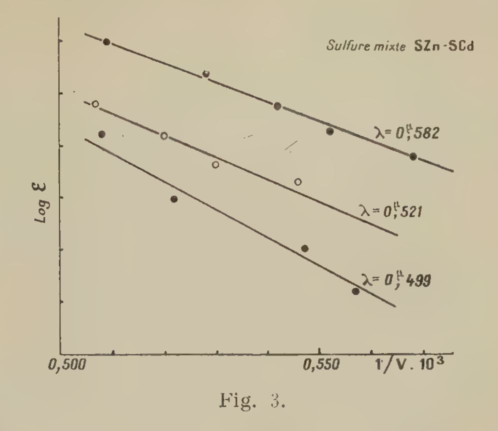


Fig. 3.

de même qu'avec S Zn-Mn (*fig.* 4), on observe l'effet inverse, les droites sont d'autant moins inclinées,

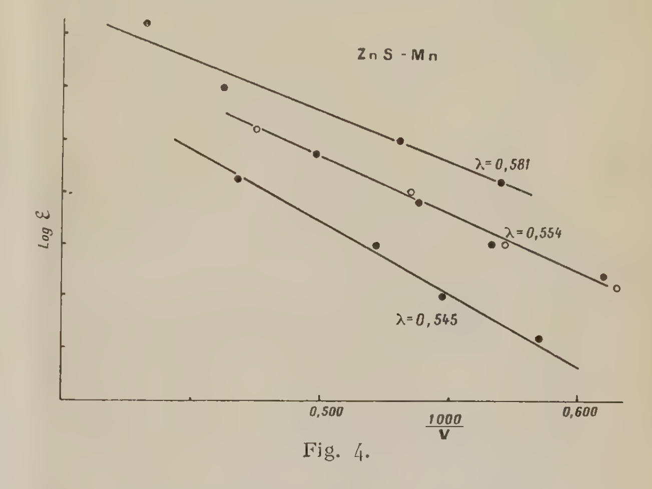


Fig. 4.

donc B d'autant plus faible que la longueur d'onde est grande et, par suite, ici tout accroissement

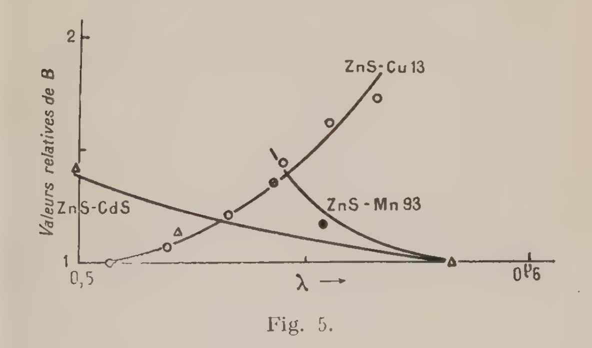


Fig. 5.

du champ excitateur avantage l'émission vers les courtes longueurs d'onde. Ce dernier cas paraît plus fréquent que le premier, ceci résulte des observations spectroscopiques que l'un d'entre nous

avait déjà entreprises sur une série d'échantillons luminescents.

La figure 5 résume les résultats obtenus, on y a porté en ordonnées les valeurs relatives de B en prenant pour unité dans chaque bande la plus petite valeur observée.

Vérification photographique qualitative des résultats précédents. — On conçoit dès lors que pour des champs élevés le spectre obtenu puisse être

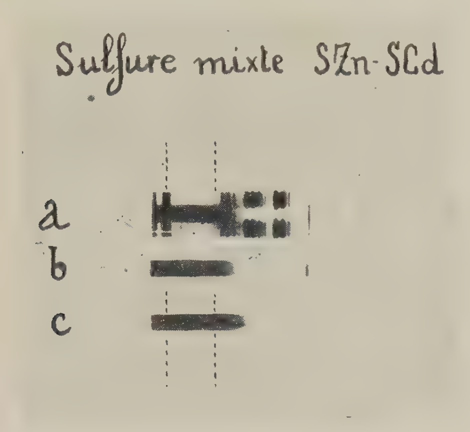


Fig. 6.

nettement différent du spectre de phosphorescence. Afin de donner qualitativement un aperçu des différences d'aspect entre les bandes d'émission de phosphorescence et d'électrophotoluminescence nous donnons, figures 6 et 7, des photographies de spectres obtenues avec le sulfure mixte S Zn-S Cd soit par excitation en lumière de Wood, soit par excitation en champ électrique sinusoïdal, les traits ponctués de la figure 6 indiquant les limites d'étude par la méthode photométrique décrite ci-dessus.

Sulfure mixte SZn-SCd
a
b
Excitation par champ
c
d
e
Excitation lumière Wood

Fig. 7.

Sur les photographies de la figure 6 la bande d'émission par excitation en lumière de Wood est représentée d'une part, encadrée par le spectre de référence de l'argon en (*a*) et, d'autre part, seule en (*b*). La bande excitée par champ sinusoïdal de fréquence 50 p et de valeur maximum 500 000 V/cm est représentée en (C), cette bande s'étend nettement davantage vers le violet bien que la photographie soit moins posée, noter en effet une petite bavure de la fente du spectrographe visible à gauche sur le spectre (*c*), mais invisible sur le spectre (*b*).

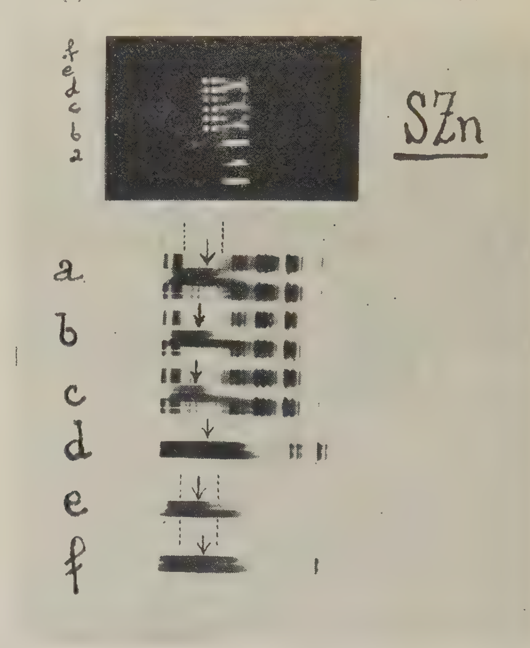


Fig. 8.

Sur les photographies de la figure 7 afin de rendre pour le lecteur la comparaison qualitative du noircissement plus suggestive, nous avons disposé un fil horizontal sur le milieu de la fente du spectrographe, les bandes (*a*) et (*b*) sont obtenues par excitation dans le même champ que ci-dessus avec deux temps de pose différents et les bandes (*c*), (*d*), (*e*) par excitation en lumière de Wood avec de même des poses différentes. La façon dont, sur les photographies, la trace du fil est plus ou moins apparente montre que la bande (*a*) nettement moins posée que (*c*) vers les grandes longueurs d'onde (à gauche) donne cependant un noircissement plus fort vers les courtes longueurs d'onde. Même remarque en comparant (*b*) à (*d*) ou même à (*e*). La bande obtenue par excitation dans le champ électrique possède donc une émission avantagée

vers les courtes longueurs d'onde, ce qui vient confirmer notre étude photométrique. Notons que ces photographies semblent indiquer sur les bandes deux maxima d'intensité, en réalité il s'agit d'un défaut de sensibilité des plaques utilisées.

Pareillement nous donnons figure 8 des photographies de spectres obtenus avec le sulfure S Zn-Cu (Guntz 13) pour lequel l'émission est au contraire avantagée vers les grandes longueurs d'onde lorsqu'on accroît le champ. A l'inverse de ce qui se passait pour le sulfure mixte précédent, la bande d'électrophotoluminescence doit donc être moins étendue vers le violet que la bande de phosphorescence. Nous indiquons encore par deux traits ponctués verticaux les limites entre lesquelles nous avons pu réaliser des mesures photométriques par la méthode indiquée.

Pour une comparaison qualitative ces photographies sont moins suggestives que les précédentes des figures 6 et 7, cela tient pour une partie à la moins grande dispersion du spectrographe vers le rouge. Toutefois dans les spectres (*a*), (*b*), (*c*) de la figure 8 obtenus par la seule action du champ on observe bien un léger décalage du maximum vers le rouge (à gauche) lorsqu'on passe de (*a*) vers (*b*) puis vers (*c*) où les champs respectifs sont 300 000, 400 000, 500 000 V/cm. Dans le cas où les photographies sont trop exposées pour pouvoir observer à l'œil des gradations de teinte, noter un léger élargissement de la bande à l'endroit du maximum.

Comme base de référence les spectres sont encadrés par les raies de l'argon. Les poses ont été différentes de manière à compenser dans une certaine mesure l'accroissement considérable de luminosité lorsqu'on accroît le champ.

Le spectre de phosphorescence par excitation en lumière de Wood est représenté en (*d*) et (*f*) avec deux temps de pose différents (200 sec en *d* et 60 sec en *f*), en (*e*) entre les deux se trouve une bande obtenue par excitation dans le champ, le maximum d'intensité de cette dernière se trouve nettement décalé vers les grandes longueurs d'onde, elle se trouve de même moins étendue vers le violet mais paraît aussi un peu moins étendue vers le rouge, ceci semblerait indiquer qu'en poursuivant les mesures de B vers les grandes longueurs d'onde cette quantité pourrait passer par un maximum.

Manuscrit reçu le 29 juillet 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] G. Destriau, *J. Chim. Phys.*, 1936, **33**, p. 587; 1937, **34**, p. 117, 327, 462; *Soc. franç. Chim. Phys.*, Paris, 1938; *Soc. Sc. Phys. Nat.*, Bordeaux, 1937; *Trans. of the Far. Sty.*, 1939, **35**, p. 227.

[2] R. T. Dufford, D. Nightingale et L. W. Gaddum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, p. 1858.

[3] A. Guntherschultze et M. Gerlach, *Zeit. Physik*, 1934, **88**, p. 355.

[4] Betz, *Zeit. Physik*, 1935, **95**, p. 189.

[5] Déchène G., *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, p. 139; *J. de Physique*, 1938, série VII, IX, p. 109.

[6] Voyatzakis, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, p. 31.

[7] G. Destriau, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, p. 36; *Soc. Sc. Phys. Nat.*, Bordeaux, juin 1939.

[8] G. Destriau et P. Loudette, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 891.

ACTION EXERCEE PAR LES MÉTAUX ORDINAIRES SUR LA PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE

Par le Docteur J. A. REBOUL.

Faculté des Sciences et Faculté de Médecine de Montpellier.

Sommaire. — L'auteur indique les principaux résultats qu'il a obtenus dans une étude systématique de l'action exercée à distance par les métaux sur la plaque photographique (effet Russell); l'emploi de plaques particulièrement sensibles lui a permis de montrer que cet effet est général, en outre l'étude au photomètre des impressions obtenues lui a donné le moyen d'exprimer quantitativement les résultats et de les discuter.

Cette discussion montre que l'hypothèse de Russell, faisant uniquement intervenir une action de l'eau oxygénée produite par un processus strictement chimique au contact du métal et de l'air humide, est insuffisante pour expliquer toutes les particularités du phénomène. Cette explication doit être complétée par l'intervention du rayonnement très absorbable qu'émettent tous les métaux et dont l'auteur a antérieurement signalé l'existence.

I. **Introduction**. — 1. C'est R. Colson qui le premier [1] a signalé que certains métaux (Zn, Mg, Cd) ont la propriété d'impressionner à distance la plaque photographique. Cette action fut étudiée par Russell [2] qui montra qu'en plus des précédents un assez grand nombre de métaux possèdent la même propriété; il les classait à ce point de vue dans l'ordre suivant : Mg, Cd, Zn, Ni, Al, Pb, Bi, Co, Sb; le cuivre agissait très légèrement, le fer, l'or et le platine étaient sans action; le mercure que Russell plaçait tout d'abord en tête des métaux fut plus tard reconnu inactif quand il est pur.

Les impressions se produisent à distance et à travers un certain nombre de substances solides : celluloïd, gélatine, papier, etc.; l'action ne se produit pas à travers le verre mince, le gypse, la gomme arabique, la paraffine (sauf en couche très mince); des papiers trempés dans des solutions de divers sels, puis séchés, sont opaques.

2. Russell établit [3] que l'action est produite par de l'eau oxygénée dont la plaque se révèle comme un détecteur très sensible. Il montra que les particularités présentées par les métaux peuvent être obtenues avec des corps inactifs (papier, plâtre) trempés dans H^2O^2 puis séchés.

3. Les chimistes ont montré qu'il se forme de l'eau oxygénée quand on met un certain nombre de métaux en contact avec de l'eau acidulée, basique ou neutre, aussi peut-on admettre qu'il y a également formation de ce composé au contact de ces mêmes métaux et d'air humide, quoique ces formations puissent paraître assez surprenantes : les métaux sont en effet des corps réducteurs et l'eau est par elle-même très difficilement oxydable même par des oxydants énergiques tels que l'ozone ou le permanganate. Aussi n'est-on pas d'accord sur le mécanisme de cette formation; pour les uns l'oxydation du métal libérerait de l'*oxygène atomique* s'unissant à H^2O pour donner H^2O^2, pour les autres au contraire le métal agissant sur l'eau produirait de l'*hydrogène actif* qui avec l'oxygène de l'air donnerait H^2O^2; cette deuxième hypothèse paraît d'ailleurs plus vraisemblable que la première.

4. Nous avons indiqué antérieurement [4] que tous les métaux émettent des radiations ionisantes se rapprochant des rayons X mous; il y a par suite une troisième explication possible de la formation de H^2O^2; il a été démontré que sous l'action de radiations ultraviolettes ou du rayonnement émis par l'étincelle [5], il se forme de l'eau oxygénée; celle-ci pourrait donc être produite dans l'air humide environnant un métal par le rayonnement émis par ce dernier; bien entendu le métal plus ou moins oxydable changerait par sa présence la vitesse de la réaction chimique et, par suite, la teneur en H^2O^2 correspondant à l'équilibre.

5. Comme les radiations émises par le métal sont elles aussi susceptibles d'agir sur la plaque, il en résulte que les impressions photographiques peuvent être dues : 1° à l'action directe du rayonnement métallique; 2° à l'action secondaire de l'eau oxygénée produite par celui-ci ou autrement, cette dernière action pouvant d'ailleurs être beaucoup plus forte que la première.

Notre but est de montrer qu'une hypothèse purement chimique comme celle de Russell est insuffisante pour expliquer tous les résultats et que d'autre part une simple action des radiations émises par le métal ne peut pas non plus les expliquer. Une explication satisfaisante doit tenir compte des deux effets. Nous avons donc repris les expériences en les complétant par l'emploi de plaques très sensibles et en précisant les résultats et leur discussion par l'étude photométrique systématique des impressions obtenues.

II. Expériences et résultats. — 1. Choix des plaques. — L'action photographique exercée par certains métaux est très facile à mettre en évidence : il suffit par exemple de prendre une lame de zinc nettoyée à la toile émeri et de la placer au-dessus d'une plaque sensible, on obtient une impression pour des poses inférieures à 24 h.

La distance du métal à la plaque ne doit pas être trop grande : pour des poses de 24 h l'action est nette à quelques dixièmes de millimètre, elle est observable à des distances de plusieurs centimètres, mais les poses doivent alors être beaucoup plus longues.

La grandeur de l'action varie considérablement avec la nature des plaques : nous avons utilisé successivement des plaques Lumière Opta et des Guilleminot Fulgur; ce sont ces dernières qui ont montré la sensibilité optima pour ce genre d'action, les super-opta et super-fulgur qui ont été lancées postérieurement se sont montrées beaucoup moins sensibles. Les résultats indiqués dans cet article ont été obtenus avec des plaques Fulgur qui donnent au bout de quelques heures de pose ce que les plaques ordinaires ne révèlent souvent qu'au bout de plusieurs jours.

2. Courbes de noircissement. — On fait agir sur une même plaque pendant des temps différents une lame métallique préalablement nettoyée avant chaque pose; la plaque et la lame sont séparées par une lamelle de mica de 0,2 mm d'épaisseur portant plusieurs fenêtres; pour chaque pose on place au-dessus de l'une des fenêtres la même partie de la lame métallique préalablement nettoyée dans des conditions autant que possible identiques, on obtient ainsi, après développement, des plages juxtaposées dont on détermine les densités photométriques. Quoique ces dernières ne puissent par elles-mêmes nous renseigner sur la valeur absolue de l'énergie mise en jeu dans l'action sur la plaque, leur détermination systématique permet d'éviter la reproduction de clichés et de discuter quantitativement les résultats.

Par exemple, une lame de zinc donne avec une plaque Fulgur les densités suivantes :

Poses (heures).	Densité.	Poses (heures).	Densité.
4........	0,65	24.......	2,14
6........	0,97	48.......	2,81
8........	1,04	72.......	3,05
12.......	1,40	Fond de plaque.	0,30
16.......	1,77		

Si l'on construit une courbe en portant en abscisses les logarithmes des temps de pose et en ordonnées les densités, on obtient une *courbe de noircissement* dont la forme rappelle celles que donnent les radiations électromagnétiques dans leur action sur la plaque.

Pour le zinc et pour des plaques Fulgur la région de *pose correcte* correspond à des poses de 12 à 24 h et le γ des courbes est voisin de 1.

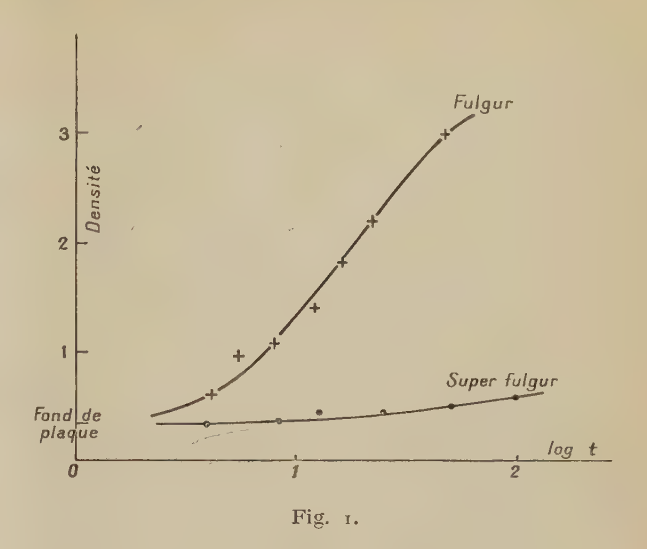


Fig. 1.

La courbe 2 a été obtenue dans des conditions identiques avec une plaque super-fulgur; ces dernières sont donc beaucoup moins sensibles que les premières à l'action des métaux.

3. Effets de fatigue. — L'action produite par certains métaux comme le zinc, le magnésium ou le cadmium est d'abord assez vive, puis elle diminue à mesure que le temps s'écoule; tout se passe comme s'il y avait fatigue.

On le montre en faisant agir le métal sur des plages différentes d'une même plaque, pendant des poses identiques, mais à diverses époques à partir du nettoyage initial.

Ainsi une lame de zinc donne pour une pose de 4 h les densités suivantes :

Temps depuis le nettoyage.....	0	20	48	72	Fond
Densité.........	0,95	0,44	0,46	0,44	0,22

Le nettoyage de la surface lui redonne son activité primitive. L'altération de la surface joue donc le principal rôle dans la production de la fatigue; en opérant dans le vide cathodique ou dans un gaz inerte on constate que la fatigue se produit beaucoup plus lentement.

4. Influence de la nature du métal. — Tous les métaux exercent une action sur la plaque : quelques-uns (Zn, Mg, Cd) avec des poses n'excédant pas 24 h, plusieurs (Al, Ni, Sn, Pb, Sb, Cr, Mn) au bout de quelques jours, enfin les autres après de très longues poses (Fe, Co, Bi, Te, Th, Se, As, Cu, Ag).

Dans tout ce qui suit la plaque et la lame agissante sont séparées par une distance de 0,1 mm.

Des poses de 24 h ont donné :

Métal agissant....		Mg	Zn	Cd	Ni	Sn	Fond
Densité	Exp. 1..	2,01	1,83	–	0,91	0,70	0,5
	Exp. 2..	2,19	–	2,05	0,74	–	0,41

Avec des poses d'une semaine on a :

Métal........	Al	Sn	Pb	Bi	Fe	Fond
Densité.......	1,54	1,18	0,98	0,7	0,66	0,56

Pour des poses de deux semaines :

Métal.......	Al	Ni	Sn	Pb	Sb	Bi	Fond
Densité.....	2,67	1,32	1,04	1,02	0,99	0,67	0,56

Métal.......	Pb	Co	Bi	Cr	Fond
Densité.....	1,66	0,72	0,65	0,59	0,51

Métal.......	Tl	Ta	Si	Se	Fond
Densité.....	0,53	0,48	0,81	0,50	0,41

Métal.......	Mn	Ti	Au	Pd	Fond
Densité.....	0,69	0,36	–	–	0,26
	–	–	0,39	0,36	0,29

Pour des poses de trois semaines :

Métal..........	Cu	Cu Hg	Te	Pt	Hg
Densité.........	0,46	0,47	0,41	Traces	Traces
Fond...........	0,41	0,41	0,36		

Pour des poses de cinq semaines :

Corps............	Ag	S	C (cornues)	Fond
Densité..........	1,01	1,08	1,05	0,96

On arrive donc à la conclusion que sur la plaque photographique comme sur l'électromètre, tous les métaux exercent une action.

Ces résultats ne peuvent s'expliquer dans l'hypothèse de Russell, à moins de préciser comment se forme l'eau oxygénée dans le cas des métaux inoxydables. Ils ne peuvent pas non plus s'expliquer par une action unique et directe des radiations émises par le métal, puisque les métaux les plus actifs à la plaque ne sont pas ceux qui produisent l'ionisation la plus accusée.

Remarque. — Les métaux peu actifs comme Hg, Cu ou Ag produisent une impression plus forte quand ils sont alliés à un métal plus actif. Le laiton est nettement plus actif que le cuivre; le mercure pur est peu actif, tandis que s'il contient du zinc même à l'état de traces il agit fortement sur la plaque.

On a utilisé cette propriété pour faire l'essai des métaux alcalins et alcalino-terreux qu'il est difficile d'étudier directement à cause de leur altérabilité : l'emploi de leurs amalgames montre que K, Na et Ca sont faiblement actifs.

5. Infuence de l'état physique du métal. — *a.* D'après Russell, pour que le métal agisse il faut que la surface soit rugueuse; une surface brillante et polie n'agirait pas. Des lames de zinc provenant d'un même échantillon, nettoyées avec des toiles émeri de grain différent donnent des impressions d'autant plus accusées que le grain est plus gros, mais des lames parfaitement polies agissent très nettement sur la plaque.

b. Les métaux en poudre agissent également sur la plaque; quelques-uns, comme le zinc, sont plus actifs sous forme pulvérulente que sous forme laminée, mais en général (Al, Mg, Fe, ...) l'action est moins vive avec les métaux en poudre ou en limaille qu'avec des lames.

c. L'écrouissage diminue l'activité : on le montre aisément de la manière suivante : après avoir nettoyé une lame de zinc, on y grave avec une pointe des caractères quelconques, une croix par exemple, quand on fait agir sur la plaque sensible, on constate que la surface grattée ne produit aucune action.

Si l'on fait agir simultanément divers métaux écrouis ou non sur une même plaque, après une pose de 22 h et à une distance de 0,2 mm on obtient :

Métal...............		Zn	Mg	Cd	Ni	Fond
Densité	naturel....	1,90	1,52	1,35	1,1	0,25
	écroui.....	0,88	1,55	0,82	0,77	0,25

La même expérience peut être faite avec l'aluminium, le plomb ou l'étain. A part le magnésium, l'action se présente avec une certaine généralité.

6. Influence du milieu environnant le métal. — *a. Influence de la pression.* — Les expériences étaient disposées dans un récipient où la pression pouvait varier de la valeur normale au vide cathodique. Le zinc a donné pour des poses de 24 h :

Pression (mm)...	760	500	265	80	15	7,5	0,01
Densité...	3,08	3,06	3,04	2,30	1,90	1,50	Traces

La présence de l'air ou de quelqu'un de ses constituants apparaît indispensable pour qu'il y ait action nettement accusée.

b. Action comparée dans l'air et l'hydrogène. — Répétée avec les divers métaux l'expérience a donné des résultats analogues : dans l'hydrogène comme dans le vide cathodique l'action est presque nulle, perceptible à l'œil non mesurable au photomètre.

c. Action comparée dans l'air et CO^2. — On a opéré soit avec du gaz fourni par un appareil continu, soit avec du gaz provenant d'une bombe; le gaz passait sur des colonnes desséchantes à ponce sulfurique et à anhydride phosphorique, l'appareil était vidé et rempli à plusieurs reprises. On a obtenu après 24 h de pose pour le zinc et 48 pour l'étain :

Zinc............	Air	CO^2	Fond
Densité.........	1,02	0,79	0,60
Étain...........	Air	CO^2	Fond
Densité.........	0,93	0,71	0,60

d. Actions comparées dans l'air et dans l'azote. — Le gaz provenait d'une bombe à azote; on le faisait barboter dans du pyrogallol alcalin pour enlever l'oxygène qu'il pouvait contenir, puis passer sur des colonnes desséchantes à ponce sulfurique, à anhydride phosphorique et à potasse calcinée. On a obtenu après 24 h de pose :

Cadmium.......	Air	Azote	Fond
Densité.........	1,09	0,63	0,42
Magnésium......	Air	Azote	Fond
Densité.........	0,98	0,64	0,63

e. Actions comparées dans l'air et l'oxygène. — Le gaz était fourni par une bombe à oxygène; il passait sur des colonnes desséchantes à ponce sulfurique, à anhydride phosphorique et à potasse ondue.

L'action est plus vive dans l'oxygène que dans l'air avec la plupart des métaux (Zn, Cd, Pb, Sn, Ni); elle est au contraire moins vive avec le magnésium dans une atmosphère d'oxygène que dans l'air.

Exemple après une pose de 48 h on obtient :

Étain........	Air	Fond	Oxygène	Fond
Densité......	0,73	0,62	0,82	0,47
Magnésium...	Air	Fond	Oxygène	Fond
Densité......	0,72	0,50	0,60	0,59

Il résulte des expériences de ce paragraphe que l'action persiste, amoindrie il est vrai, dans l'azote et le gaz carbonique secs; on peut sans doute dire que dans de pareilles atmosphères, il reste encore des traces de vapeur d'eau et d'oxygène qui suivant l'hypothèse de Russell sont indispensables à la formation de H^2O^2; mais pourquoi ces traces d'impuretés suffiraient-elles, dans le cas de l'azote, pour le cadmium et non pour le magnésium ? Pourquoi ces traces feraient-elles sentir leur action dans le cas du CO^2 ou de l'azote, et non dans celui de l'hydrogène ?

7. Influence de la distance de la source a la plaque. — L'action diminue rapidement quand cette distance augmente : pour le montrer, on place la plaque horizontalement dans une boîte, la gélatine tournée vers le haut, on place au-dessus la lame métallique active de manière que l'une de ses extrémités soit en contact avec la couche sensible, tandis que l'autre se trouve sur une cale d'épaisseur connue de manière à former un coin d'air dont l'épaisseur en chaque point est facile à déterminer. L'étude des plaques était faite au moyen d'un photomètre enregistreur donnant directement la courbe de variation des transparences en fonction de la distance.

Les courbes de la figure 2 correspondent à une expérience faite avec du zinc en poudre, l'épaisseur de la cale utilisée était de 18 mm et la pose de 24 h. La courbe 1 représente les variations de la transparence avec la distance et la courbe d'étalonnage II permet de déterminer l'énergie correspondant à une transparence donnée. Cette dernière courbe a été obtenue en effectuant sur une moitié de la même plaque une série d'impressions pour différentes poses.

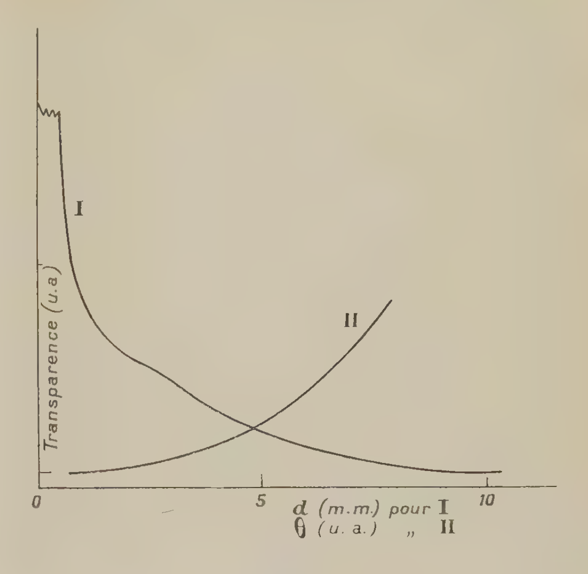


Fig. 2.

En somme sur une même plaque nous avons la courbe I donnant la variation de la transparence du cliché en fonction de la distance à la source agissante et la courbe II de la variation de cette même transparence en fonction des divers temps de pose. Les courbes ont pour ordonnées communes les transparences et pour abscisses l'une les distances, l'autre les temps de pose. On relève sur la courbe I la transparence T correspondant à une distance *d*, puis sur la courbe II le temps de pose θ qui lui correspond, ce dernier est lui-même proportionnel à l'énergie reçue par la plaque à la distance *d*. On peut ainsi calculer les coefficients K d'absorption par l'air des radiations émises par le métal si l'on admet que l'impression photographique est due directement ou non à ces radiations.

Le dépouillement des résultats correspondant à la figure 2 donne :

Distance (cm).....	0,33		0,68		0,96		1,23
Énergie (u. a).....	7		6		5		4
Coefficient *K*.....:		0,45		0,62		0,81	

Ces valeurs sont bien du même ordre de grandeur que celles que nous ont données certains métaux (Pb) en utilisant la méthode électrométrique. Mais cette dernière méthode a donné pour le zinc des valeurs deux ou trois fois plus petites (0,2 à 0,15) à des distances, il est vrai, de quelques centimètres; il semble donc que l'on doive conclure que des effets de diffusion de vapeurs actives viennent compliquer le phénomène.

8. Ombres portées par obstacles interposés. — Dans toutes ces expériences on est frappé par la netteté des bords des impressions qui correspondent aux extrémités des lames ou des obstacles interposés entre la plaque et le métal.

Quand les distances deviennent grandes (1 cm) les bords des impressions sont flous et les obstacles paraissent *tournés*; malgré cette dernière constatation, on obtient des effets d'ombre qui paraissent peu compatibles avec une explication faisant uniquement intervenir la diffusion des gaz.

Pour expliquer ces apparences, il faudrait compléter l'hypothèse de Russell et admettre qu'une partie de l'action sur la plaque se transmet à partir de la surface métallique suivant une ligne droite ?

9. Impressions a travers certaines substances. — Russell a indiqué que les impressions se produisent à travers un certain nombre de substances : papier, carton, gélatine, celluloïd, etc.

La cellophane que l'on trouve dans le commerce laisse passer l'action sous des épaisseurs relativement grandes (plusieurs dixièmes de millimètre) et se prête facilement à des expériences même quantitatives.

Pour comparer divers métaux à ce point de vue, on utilise une lame de mica à quatre fenêtres : à travers chacune d'elles on fait agir simultanément un métal différent après avoir recouvert un tiers de la fenêtre avec une lame de cellophane de 0,02 mm d'épaisseur, un deuxième tiers avec une lame de 0,04, le reste étant complètement dégagé. L'expérience a donné pour une pose de 24 h :

Métal.	Épaisseur cellophane.			Densité.		
Zinc	0,02	0	0,04	1,52	2,01	0,53
Magnésium	0,02	0	0,04	1,39	2,04	0,49
Cadmium	0,02	0	0,04	0,85	1,38	0,35
Aluminium	0,02	0	0,04	0,25	0,38	0

Russell explique le passage de l'action à travers des substances comme la cellophane par un mécanisme de dissolution ou de combinaison, une simple diffusion ne permettant pas d'expliquer ce passage. Quel que soit ce mécanisme, l'impression ne devrait, semble-t-il, dépendre que de la concentration initiale en eau oxygénée formée au contact de la lame métallique; or si l'on examine les résultats obtenus avec le zinc et le magnésium, on voit que cette concentration doit être la même puisque les impressions directes ont la même densité (2,04 et 2,01) alors que les impressions à travers la cellophane sont différentes (0,49 et 0,53, 1,39 et 1,52).

Les impressions se produisent aussi à travers de très minces feuilles de paraffine, et même d'or ou d'aluminium, qui ne sont certainement pas susceptibles d'imbibition.

Seul le mica semble arrêter toute action quand on dispose l'expérience sans précaution spéciale; on obtient une impression à travers de très minces lamelles après de longues poses (2 à 3 semaines) si l'on a soin de laisser entre la lamelle et la plaque une mince pellicule d'air. Il semble que la faible action qui traverse le mica soit encore ici renforcée par un effet secondaire dû à la présence de l'air.

10. Activation de certains corps. — Certains corps, comme le papier, deviennent à leur tour capables d'impressionner la plaque sensible quand ils ont été soumis à l'action d'une lame métallique. Par exemple, on maintient pendant 48 h une lame de zinc, de cadmium ou de magnésium en contact avec une feuille de cellulose en interposant entre les deux des lamelles de mica et de cellophane. La feuille est ensuite placée sur une plaque, au bout de 24 h elle a produit une impression avec ombre portée des lamelles de mica et de cellophane. L'expérience est conduite de manière à comparer les métaux (Zn, Mg, Cd) deux à deux. Par exemple le zinc (I) et le magnésium (II) ont donné :

Activation.	Densité. I.	II.
Par contact direct	0,46	0,32
A travers cellophane	0,36	0,32
A travers mica	0,32	0,32
Fond de plaque	–	0,32

L'action produite par Mg est inappréciable quoique ce métal soit aussi actif à la plaque que les deux autres. S'il ne s'agissait que d'une absorption d'eau oxygénée par les feuilles, comme peut le faire admettre l'hypothèse de Russell, on ne comprend pas pourquoi le magnésium fait exception.

D'ailleurs il semble qu'en facilitant le départ de ces traces d'eau oxygénée supposées, on doit faire disparaître l'activité de la substance; c'est bien ce qui se produit quand on chauffe une feuille activée par un contact métallique, mais ce n'est pas ce qui a lieu si l'on utilise le vide pour faire partir ces vapeurs. Contrairement à ce que l'on attend une feuille maintenue dans le vide conserve plus longtemps son activité qu'une feuille laissée dans les conditions ordinaires de pression.

Enfin les substances présentent, comme les corps phosphorescents, une certaine fatigue à l'activation. Des feuilles antérieurement activées s'activent moins que celles qui le sont pour la première fois [4].

11. Renforcement de l'action par le carbone. — Sur une lame de métal fraîchement nettoyée, on trace des caractères, soit avec de l'encre de Chine, soit avec de la plombagine, soit encore avec du carbone en poudre; on place la lame pendant 24 h au-dessus d'une plaque enveloppée ou non de papier noir, on obtient une impression où les caractères dessinés sont très nettement accusés.

Beaucoup de métaux (Zn, Cd, Mg, Al, Ni, Sn, Pb) possèdent cette propriété; on les compare aisément

à ce point de vue en les faisant agir simultanément sur une même plaque, ainsi une pose de 20 h donne :

Métal.	Densité avec C.	Densité sans C.
Zinc	3,50	2,52
Cadmium	3,32	1,36
Magnésium	0,76	2,44
Aluminium	1,75	0,76
Fond de plaque	0,60	–

On voit que le magnésium semble encore faire exception.

Bien entendu l'effet dépend de l'épaisseur de la couche de carbone déposée sur le métal et il y a pour celle-ci une valeur optima.

12. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES LAMES MÉTALLIQUES. — L'expérience montre que l'impression produite sur la plaque ne dépend pas seulement de l'état de la surface de la lame agissante, mais parfois aussi de son épaisseur.

Pour le montrer on place sur une plaque une lame de mica portant quatre fenêtres au-dessus desquelles on dispose quatre lames de plomb provenant d'un même échantillon mais d'épaisseurs différentes. Après une pose d'une semaine on obtient les résultats suivants :

Épaisseur (mm)	2	16	2	16
Densité	1,96	2,5	1,96	2,38

13. INFLUENCE D'ÉCRANS. — On montre que l'action photographique diminue quand on dispose l'expérience à l'intérieur d'écrans de plomb épais (30 cm). L'expérience est conduite de la manière suivante : après avoir nettoyé une lame métallique, on la place au-dessus d'une plaque dont on la sépare par une lame de mica de 0,2 mm d'épaisseur et portant une fenêtre dégageant une moitié de la plaque, on laisse agir pendant un temps déterminé à l'extérieur de l'écran de plomb. On nettoie à nouveau la lame métallique et en tournant de 180° dans son plan la lame de mica interposée on fait agir le métal pendant le même temps sur l'autre moitié de la plaque, tout l'ensemble étant cette fois-ci à l'intérieur de l'écran de plomb.

Une lame de zinc après 6 h de pose a donné :

	Avec écran.	Sans écran.	Fond de plaque.
Densité	1,75	1,85	0,30

On peut objecter à ce processus qu'il est bien difficile de réaliser un nettoyage identique d'une lame à des moments différents, c'est d'ailleurs probablement pour cela que l'on a éprouvé parfois des échecs : l'expérience ayant été répétée 12 fois dans des conditions en apparence identiques, on a enregistré deux échecs nettement caractérisés, deux cas douteux et huit succès.

14. INFLUENCE DES CONDITIONS EXTÉRIEURES. — Dans le même ordre d'idées des expériences ont été faites pour comparer les actions photographiques exercées par divers métaux quand on dispose l'expérience au sommet d'une tour d'une vingtaine de mètres de hauteur ou au fond d'une cave, les autres conditions (pose, température) restant bien entendu autant que possible identiques.

En procédant de même manière que dans le paragraphe précédent, on a obtenu les résultats suivants :

Métal.	Pose (heures).	Tour.	Cave.	Fonds de plaque.	Température. Cave.	Température. Tour.
Mg	24	1,93	1,91	0,58	17,5	16,5
Cd	48	1,84	1,69	0,77	17	18

III. **Conclusions.** — Si l'on admet sans aucune modification l'hypothèse de Russell, il est difficile d'expliquer tous les faits que nous venons d'exposer, même en faisant intervenir des actions catalytiques. On ne peut pas non plus expliquer l'ensemble des résultats par l'action directe sur la plaque du rayonnement émis par le métal. Il existe une hypothèse mixte qui, sans supprimer l'intervention de H^2O^2 ou de quelque autre gaz actif, permettrait, en leur faisant jouer un rôle secondaire, d'expliquer toutes les particularités présentées par le phénomène et de répondre à toutes les objections.

Un métal quelconque [4] émet des radiations facilement absorbables qui paraissent être un effet secondaire du rayonnement cosmique; leur intensité est très faible, mais comme elles sont très absorbables, elles peuvent sans doute exciter des éléments légers (carbone, azote ou oxygène); l'action de ceux-ci viendrait s'ajouter à l'action directe produite sur la plaque par le rayonnement émis par le métal. Ces mêmes radiations ont probablement aussi la propriété, comme les radiations ultraviolettes, de provoquer la formation de H^2O^2 qui vient, elle aussi, apporter son action sur la plaque et donner des effets nettement exagérés comme ceux que l'on trouve avec le zinc, le magnésium ou le cadmium.

Puisque tous les métaux émettent des radiations on comprend qu'ils puissent agir plus ou moins sur la plaque suivant leur nature chimique sans qu'il soit nécessaire, dans tous les cas, d'invoquer la formation d'eau oxygénée. L'action peut se produire avec des métaux inoxydables comme l'or ou le platine; elle se produira aussi dans des gaz inertes et même dans le vide. Dans le cas du zinc et de quelques autres métaux oxydables, les radiations émises provoquent dans l'air humide la formation d'un équilibre chimique que la présence du métal modifie, la quantité d'eau oxygénée que peut produire le rayonnement du métal sera augmentée et par suite l'action sur la plaque beaucoup plus accusée qu'avec d'autres métaux.

On conçoit que la formation d'une couche d'oxyde

à la surface du métal provoque une diminution de l'effet donnant ainsi une apparence de fatigue; mais cette dernière peut se rattacher à toute autre cause modifiant l'état de la surface; ainsi l'écrouissage diminue l'action puisque les radiations absorbables émises par les couches sous-jacentes traversent plus difficilement les couches écrouies avant de venir impressionner la plaque ou activer le gaz environnant. Pour la même raison l'action photographique est en général moindre avec les métaux de grande densité qu'avec ceux qui sont légers.

Les radiations émises par les divers métaux étant différentes, leur action (directe ou non) sur la plaque est, elle aussi, différente et chacun se comporte d'une manière particulière : on conçoit que le magnésium puisse être très différent des autres métaux.

Notre hypothèse fait comprendre que l'on ait à la fois des effets d'ombre et des effets de diffusion. Elle explique le passage de l'action à travers des écrans, soit en admettant le mécanisme proposé par Russell, soit en faisant intervenir des effets de phosphorescence ou de fluorescence des éléments légers qui se trouvent dans les substances traversées. Ces derniers effets pourraient d'ailleurs expliquer aisément les particularités que présente l'activation de certains corps ou le renforcement de l'action qu'ils produisent.

Enfin l'influence de l'épaisseur d'une lame de plomb sur l'action qu'elle exerce et la diminution de l'action photographique à l'intérieur d'écrans de plomb ou derrière certains obstacles ne peut guère s'expliquer que dans notre hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] COLSON, *C. R. Acad. Sc.*, 1896, **123**, p. 49.
[2] RUSSELL, *Proc. Roy. Soc.*, 1897, **61**, p. 424.
[3] RUSSELL, *Ibid.*, 1898, **62**, p. 102.
[4] J. A. REBOUL, *Thèse*, Paris, octobre 1938.
[5] TIAN, *Thèse*, Paris, 1915, p. 96.

LES SPECTRES M ET N DU PALLADIUM ET DE L'ARGENT.
LE SPECTRE N ET O DE L'OR DANS LE DOMAINE DE 90 A 200 Å

Par H. SAUVENIER,

Assistant à l'Université de Liége.
Laboratoire de Physique générale, Université de Liége.

Sommaire. — L'étude des spectres du Palladium, de l'Argent et de l'Or dans le domaine intermédiaire a permis à l'auteur d'obtenir des raies fortement élargies par effet Auger ainsi que les bandes d'électrons libres de ces métaux. La mesure de la largeur de ces dernières permet de rendre compte des propriétés électriques de ces éléments ainsi que des propriétés paramagnétiques du Palladium. L'auteur a obtenu aussi une meilleure estimation de la valeur du potentiel moyen interne de ces métaux.

1. — Le spectrographe utilisé pour cette étude a été décrit précédemment [1]. Rappelons qu'il donne, dans la région étudiée, une dispersion de 4 A/mm, ce qui permet d'obtenir une mesure précise de la largeur des raies.

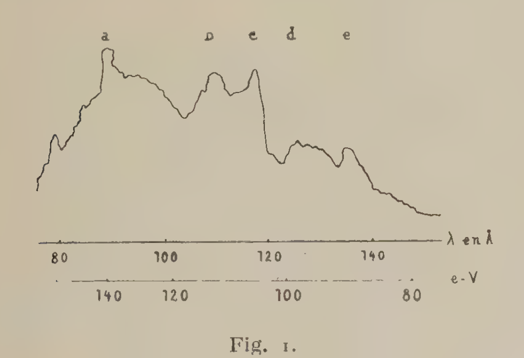


Fig. 1.

Les spectres du palladium, de l'argent et de l'or n'ont fait, dans le domaine intermédiaire, l'objet d'aucune étude. Ils fournissent des renseignements

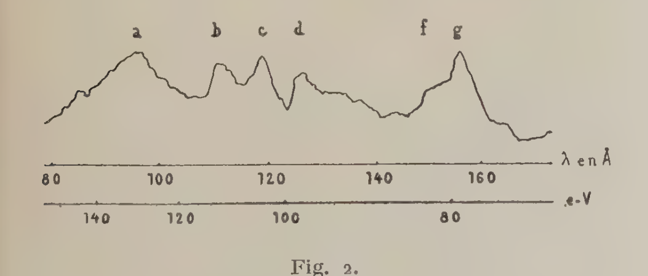


Fig. 2.

intéressants sur le nombre et le comportement des électrons libres de ces métaux ainsi que sur l'élargissement des niveaux par effet Auger.

Les figures 1 et 2 reproduisent l'enregistrement des spectres du palladium et de l'or.

On remarque, dès l'abord, deux genres de raies : les unes, affectant l'allure de courbes en cloche, sont dues à des transitions d'électrons liés; les autres, présentant un bord assez net du côté des courtes longueurs d'onde, sont vraisemblablement dues à des transitions d'électrons libres. Nous avons mesuré les longueurs d'onde suivantes :

	Pd	Ag	Au		Pd	Ag	Au
a......	95	95	93	*e*......	134	»	»
b......	110	108	110	*f*......	»	»	151
c......	117	117	119	*g*......	»	»	157
d......	122	121	123				

2. **Identification**. — Rappelons la configuration électronique de ces atomes. Les couches K, L, M, N du palladium sont complètes; l'argent possède en plus un électron O_1. Les couches K, L, M, N, O de l'or sont complètes. Il y a un électron P_1. Nous utilisons les valeurs de ν/R données par Siegbahn [2]; elles sont rappelées dans le Tableau I.

TABLEAU I.

	Pd	Ag	Au		Pd	Ag	Au
M_I	49,9	54,7	»	N_{VI}....	»	»	6,2
M_{II}....	41,9	46,1	»	N_{VII} ...	»	»	5,8
N_I	6,9	8,7	55,8	O_I	»	»	7,8
N_{II}....	4,4	5,9	47,3	O_{II}	»	»	4,1
N_{III}....	4,4	5,9	39,9	O_{III}....	»	»	4,1
N_{IV}....	0,7	2,1	»	$O_{IV,V}$...	»	»	0
N_V	0,7	1,9	»	P_I	»	»	»

Ce tableau suscite quelques remarques : tout d'abord ces nombres n'ont qu'une valeur relative, par suite de la manière récurrente par laquelle on les obtient et de l'*a priori* qui est à la base de leur détermination. Lorsqu'un électron K, par exemple, absorbe un photon et devient électron libre, l'enregistrement montre une discontinuité qui est le bord d'absorption K. On fixe alors la position énergétique du niveau K en convertissant en unités d'énergie la

longueur d'onde du bord d'absorption. Cela revient, en somme, à attribuer aux électrons libres une énergie nulle, ce qui ne correspond pas à la réalité. Il en résulte que les différences d'énergie entre deux niveaux sont correctes, aux erreurs de mesure près, mais qu'il n'en est pas de même de la valeur absolue de la position de ces niveaux. Il ne faut donc pas s'étonner de ce que certains niveaux soient affectés d'une valeur nulle ou même négative de ν/R.

De plus, les valeurs se rapportant aux niveaux extérieurs sont affectés d'une grande erreur relative. Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les valeurs données dans différents ouvrages [2], [3] (1).

Les positions de O_I et de P_I ne sont pas encore déterminées pour Ag et Au respectivement.

Il semble résulter de la comparaison avec les éléments voisins, que la valeur 5,9 attribuée aux niveaux $N_{II, III}$ de Ag soit trop élevée. Si au lieu de prendre comme base, ainsi que le fait Siegbahn, la position du bord d'absorption L_{II} et L_{III}, on prend celui de L_I, on obtient pour $N_{II, III}$, la valeur 4,7, valeur que nous avons adoptée car elle cadre mieux avec celle des niveaux voisins.

Enfin, la coïncidence entre les longueurs d'onde des raies *a*, *b*, *c*, *d*, et *e* de Ag et Au, provient vraisemblablement de la parfaite similitude que présentent les couches M et N de Ag et les couches N et O de Au; elle est de ce fait, précieuse pour l'interprétation de ces raies.

Ces remarques faites, passons à l'identification.

Les raies *b* sont dues au passage de M_{II} vers M_I pour Pd et Ag et de N_I vers N_{II} pour Au. Les longueurs d'onde calculées, à savoir 114, 106 et 107 Å respectivement, concordent avec les mesures.

La raie *c* de l'or est due au passage de $O_{IV,V}$ sur O_I la longueur d'onde calculée vaut 117 Å.

L'aspect similaire des spectres de Pd et Ag conduit à penser que la raie *c* correspond à la transition $N_{IV,V}$ sur N_I. On obtient l'accord des longueurs d'onde mesurées et calculées si l'on suppose $N_{IV,V}$ à 1,4 et — 0,4 unité ν/R pour Pd et Ag respectivement.

Les raies *g* et *f* que l'on observe uniquement pour l'or, sont dues à des transitions entre niveaux dont l'un au moins n'existe pas chez Pd et Ag. Une transition entre $O_{IV, V}$ et $N_{VI, VII}$ fournit les longueurs d'onde extrêmes 147 et 157 Å. Ici aussi l'accord est excellent.

Il reste à expliquer les raies *a*, *d* et *e*.

La raie *d* de Ag a l'allure d'une bande d'électrons libres. Nous l'attribuons au passage de O_I sur $N_{II, III}$. Il suffit pour cela de supposer que O_I se trouve à — 2,6 unités ν/R pour obtenir la longueur d'onde 122 Å. En raisonnant de même, on trouve que si l'on place l'électron P_I de l'or à — 3,3 unités ν/R, la longueur d'onde de la bande résultant du passage de P_I sur $O_{II, III}$ est de 123 Å.

(1) Nous avons préféré utiliser les valeurs de ν/R données par Siegbahn dans *Spektroskopie der Röntgenstrahlen* plutôt que celles de *Ergebnisse der Exakten Naturwissenchaften*, bien que ces dernières soient plus récentes; car celles-là forment un tout, tandis que celles-ci ne se rapportent qu'à certains niveaux de Pd et Ag.

Puisque l'on observe pour Pd des raies analogues, on est conduit à penser que cet élément possède aussi un ou plusieurs électrons libres qui seraient des électrons N_V. Si l'on suppose que ces électrons se trouvent à — 3,4 ν/R, on trouve que leur passage sur $N_{II, III}$ donne lieu à une bande située à 121 Å.

On remarque, pour ce métal, une raie *e*. On peut l'expliquer en supposant que les niveaux N_{II} et N_{III} sont séparés, ce qui paraît logique, puisque les niveaux N_V et N_{IV} le sont. En conservant pour le ou les électrons libres la valeur — 3,4, on obtient la concordance des longueurs d'onde, en situant N_{II} à 4,4 et N_{III} à 3,8 unités ν/R.

On doit alors attribuer à la même cause le maximum secondaire observé, pour Ag à 133 Å. Il suffit, dans ce cas, de supposer N_{II} à 4,7 et N_{III} à 3,8 unités ν/R.

Nous nous abstiendrons, pour l'instant d'identifier la raie *a*. Nous attendrons, pour ce faire, les résultats de recherches complémentaires qui vont être entreprises.

En résumé. — En attribuant à certains niveaux des valeurs de ν/R et en modifiant légèrement les valeurs données par Siegbahn et Magnusson pour d'autres niveaux, nous avons réussi à interpréter complètement les spectres de Pd, Ag et Au entre 90 et 200 Å.

Le Tableau ci-dessous met en parallèle l'ensemble des valeurs expérimentales et calculées.

	Pd		Ag		Au	
	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.
$M_{II} \to M_I$ ...	114	110	106	108	»	»
$N_{IV,V} \to N_I$ ..	117	117	117	117	»	»
$O_I \to N_{II,III}$.	121	122	123	121	»	»
$N_{II} \to N_I$ ...	»	»	»	»	107	105
$O_{IV,V} \to O_I$ ..	»	»	»	»	117	119
$O_{IV,V} \to N_{VI,VII}$.	»	»	»	»	{ 147 157	151 157
$P_I \to O_{II,III}$.	»	»	»	»	123	123

L'étude de la largeur des raies que nous allons aborder maintenant fournira une confirmation de notre identification.

3. **Le spectre de l'Or.** — Rappelons auparavant que les raies X des métaux sont, en général, fortement élargies par effet Auger. L'étude quantitative conduit à des calculs dont la longueur et la complexité augmentent avec le nombre quantique azimutal. Ramberg et Richtmyer [4] ont traité le problème, dans le cas de l'or, pour les niveaux *ms* ($m = 1,2,3,4$) et ont trouvé les valeurs suivantes : L_I 13,7 eV; M_I 10,3 eV; N_I 13,6 eV. D'autre part, Richtmyer, Barnes et Ramberg [5] ont mesuré la largeur de

tous les niveaux de l'or, à partir de la largeur du bord d'absorption L_{III}. Le résultat de leur étude est consigné dans le Tableau II.

TABLEAU II.

Niveaux.	Nombres quantiques. n	l	Largeur du niveau (en eV).
L_I	2	0	8,7
L_{II}..........	2	1	3,7
L_{III}.........	2	1	4,4
M_I	3	0	15,6; 15,4
M_{II}.........	3	1	10,7
M_{III}	3	1	12,1
M_{IV}.........	3	2	4,0; 4,1; 4,4
M_V	3	2	3,7; 3,4
N_I..........	4	0	11,5; 11,9
N_{II}..........	4	1	8,5
N_{III}.........	4	1	6,5
N_{IV}.........	4	2	7,1; 6,6
N_V	4	2	5,9
$N_{V,VII}$.......	4	3	5,4
O_I	5	0	8,7; 5,8
O_{II}.........	5	1	9,9
O_{III}.........	5	1	9,9
O_{IV}.........	5	2	4,4
O_V	5	2	3,2

On voit que l'effet Auger rend assez bien compte de la largeur des niveaux (*ms*). Les calculs que Ramberg et Richtmyer ont amorcés pour les niveaux (*mp*) semblent montrer que l'accord serait aussi satisfaisant.

Passons maintenant à l'étude quantitative de la largeur des raies de l'or.

Nous avons mesuré les largeurs suivantes (²) exprimées en électron-volts.

TABLEAU III.

$N_{II} \rightarrow N_I$	10	$N_{VI,VII} \rightarrow O_{IV,V}$...	10
O_{IV} et $O_V \rightarrow O_I$..	9	$P_I \rightarrow O_{II,III}$......	15,7

1° *La raie* $N_{II} \rightarrow N_I$. — Le Tableau II fournit la valeur 20,2 eV, en désaccord avec notre mesure. Cependant Richtmyer, Bernes et Ramberg signalent qu'une nouvelle étude du spectre d'absorption de l'or conduirait vraisemblablement à des largeurs de raies plus petites. Cette remarque s'applique évidemment aux raies ci-dessus.

2° *Les raies* O_{IV} *et* O_V *vers* O_I. — Nous prendrons pour O_I une moyenne entre les deux valeurs du Tableau II, soit 7,2 eV, et pour $O_{IV,V}$ la moyenne entre les largeurs de O_{IV} et O_V soit 3,8 eV. On déduit la largeur théorique des raies O_{IV} et O_V vers O_I, soit 11 eV. Cette valeur est en bon accord avec notre mesure du Tableau III.

3° *Les raies* $N_{VI,VII}$ *vers* $O_{IV,V}$. — Le Tableau II et les considérations ci-dessus fournissent les largeurs calculées de $N_{VI,VII}$ et de $O_{IV,V}$, soit 5,4 et 3,8 eV respectivement; on obtient encore une bonne concordance entre la valeur mesurée — 10 eV — et la valeur estimée 9,2 eV.

La bande $P_I \rightarrow O_{II,III}$. — Elle s'étend de 123 à 145 Å, soit sur 15,7 eV. Comme le niveau final $O_{II,III}$ s'étend sur 9,9 eV, le domaine de l'électron P_I couvre 5,8 eV. L'élargissement dû à l'effet Auger sur $O_{II,III}$ doit se retrouver par moitié au début et à la fin de la bande. De fait, le bord de courte longueur d'onde s'étend sur 4 eV au moins.

Rappelons que la largeur d'une bande d'électrons libres est donnée par

$$E_1 - E_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi v_a}\right)^{\frac{2}{3}}, \tag{1}$$

où n est le nombre d'électrons libres par atome et v_a le volume atomique du cristal. Si, dans cette formule, on suppose $n = 1$, on trouve une largeur de 5,3 eV, nombre voisin de la largeur mesurée.

L'étude de cette bande conduit ainsi à admettre que l'or possède 1 électron libre par atome.

On retrouve par la voie spectrographique, l'électron libre que l'on était conduit à admettre pour rendre compte quantitativement de la conductibilité de l'or.

En résumé. — Le Tableau IV qui résume l'étude et la discussion précédentes renseigne les longueurs d'onde et les largeurs calculées et mesurées des raies ci-dessus.

TABLEAU IV.

Transition.		λ en Å calc.	λ en Å mes.	Largeur en eV calc.	Largeur en eV mes.
N_{II}	N_I.........	107	110	20,2	10
$O_{IV,V}$	O_I.........	117	119	11,7	9
$N_{VI,VII}$	$O_{IV,V}$	{ 147 157	151 } 156 }	9,2	10
P_I	$O_{II,III}$......	123	123	5,3	5,8

L'identification se trouve ainsi confirmée.

De plus, il est prouvé expérimentalement que l'or possède un électron de conductibilité, qui est son électron de valence.

4. Les spectres de l'Argent et du Palladium. — Il ne nous sera pas possible de discuter ces spectres aussi complètement que celui de l'or, car nous ne possédons pas de renseignements suffisants sur la largeur des niveaux de ces métaux. Cependant, la

(²) Certaines de ces valeurs ne représentent pas la largeur correcte de la raie par suite d'élargissements dus à la superposition de deux raies ou à d'autres causes que nous exposerons. Nous serons donc amenés à les corriger.

grande analogie rencontrée dans les longueurs d'onde persiste dans la largeur des raies.

Voici, en électron-volts, les largeurs que nous avons mesurées.

	Ag	Pd
$M_{II} \rightarrow M_I$	8	8
$N_{IV,V} \rightarrow N_I$	7	6,5
$O_I \rightarrow N_{II,III}$	14,5	

Elles sont, en général, un peu plus petites que celles de l'or.

On peut en conclure que les niveaux homologues de Ag et Pd d'une part et de l'or d'autre part, ont, à peu de chose près, la même largeur.

La bande d'électrons libres O_I *vers* $N_{II,III}$. — 1° *Ag*. — Les mesures de conductibilité ont montré que l'argent possède un électron libre par atome. La formule (1) donne la largeur théorique de la bande soit 5,3 eV. Il en résulte que le niveau $N_{II,III}$ s'étend sur 9,2 eV, c'est-à-dire une largeur voisine du niveau $O_{II,III}$ de l'or.

2° *Pd*. — Ainsi que nous l'avons fait remarquer, les niveaux N_{II} et N_{III} de Pd sont séparés. On doit donc observer deux bandes distinctes d'électrons libres : effectivement le cliché 1 montre l'existence de ces deux bandes.

On voit qu'il est plus aisé de déterminer la fin de la bande de courte longueur d'onde que celle de la bande de grande longueur d'onde; nous nous adresserons donc à la première : elle s'étend sur un domaine de 9 eV. Nous admettrons comme ci-dessus que les niveaux N_{II} et N_{III} couvrent ensemble 9 eV, et que puisqu'ils sont séparés, chacun d'eux s'étend sur 4,5 eV. La largeur de la bande N_{II} sera donc de 4,5 eV. La formule (1) donne alors $n = 0{,}55$.

L'étude de la conductibilité électrique conduit à admettre $n = 0{,}55$. De plus le palladium est fortement paramagnétique. On en trouve ici l'explication puisque, dans la couche 4 *d*, se trouvent des trous positifs dus au fait que certains électrons occupent une couche supérieure. L'étude des propriétés paramagnétiques du palladium permet de montrer que la couche 4 *d* comprend 9,4 électrons par atome, tandis qu'il y a 0,6 électron 5 *s*. L'accord est encore une fois excellent. On notera en conséquence que pour l'atome au sein du cristal, la couche 4 *d* contient 9,4 électrons et la couche 5 *s* 0,6 électron; tandis que, pour l'atome libre, la couche 4 *d* contient 10 électrons, la couche 5 *s* étant inexistante.

5. **Zones de Brillouin de Pd, Ag et Au.** — On sait que, pour la construction des zones de Brillouin, on ne doit tenir compte que des plans réticulaires pour lesquels le facteur de structure n'est pas nul. Les métaux qui nous intéressent cristallisant dans le système cubique à faces centrées, le facteur de structure est alors :

$$S_{n_1 n_2 n_3} = 1 + \cos\pi(n_2 + n_3) + \cos\pi(n_3 + n_1) + \cos\pi(n_1 + n_2)$$

et n'est différent de zéro que lorsque n_1, n_2 et n_3 sont tous pairs ou impairs. Il vaut alors 4. La première zone sera donc formée des plans 111 et 200. Elle est représentée dans la figure 3.

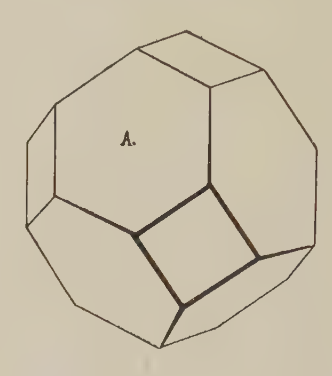


Fig. 3.

Le point A de la surface de la zone, le plus proche du centre, se trouve à 7,7 eV pour Pd, à 6,76 eV pour Ag et 6,79 eV pour Au. Or nous avons vu que la largeur des bandes d'électrons libres était au maximum de 5,8 V. Les électrons se trouvent entièrement contenus dans cette zone. Il s'ensuit que l'allure de la bande d'émission ne sera pas perturbée par les faces des zones de Brillouin; effectivement, les clichés 1 et 2 montrent la régularité des bandes de Au et Pd.

6. **Le potentiel moyen.** — A. Hautot et J. Farineau [6] ont montré que, pour obtenir le potentiel moyen interne d'un métal, il suffisait d'ajouter à l'énergie maximum de ses électrons libres, le travail d'extraction du métal donné par effet photoélectrique ou par effet thermionique.

Les moyennes des mesures du travail d'extraction faites par plusieurs auteurs, fournissent 5 eV pour Pd et Ag et 4,7 eV pour Au. Il résulte de nos mesures des largeurs des bandes d'électrons libres que le potentiel moyen interne de ces métaux peut être estimé à 9,6 et 10,2 eV respectivement.

Par contre, la méthode de diffraction des électrons lents par un cristal fournit les valeurs 14 eV du potentiel moyen interne de l'argent et de l'or. Mais de nombreuses erreurs expérimentales élargissent ou déplacent les anneaux de diffraction des électrons lents et introduisent des incertitudes de plusieurs électron-volts sur la valeur du potentiel. Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les mesures de

différents auteurs (³). Si l'on tient compte de ces remarques, on peut estimer satisfaisant l'accord entre les deux mesures du potentiel interne, notre estimation étant probablement la plus précise.

7. **Conclusion.** — L'étude expérimentale du spectre X du palladium, de l'argent et de l'or nous a permis d'obtenir des raies nouvelles que nous avons pu identifier complètement et dont la largeur considérable est due à l'effet Auger, ainsi que nous l'avons vérifié quantitativement pour l'or.

Nous avons observé les bandes d'électrons libres de Pd, Ag et Au; elles ont une largeur et une répartition générale d'intensité conforme à ce que prévoit la théorie électronique des métaux.

Nous y avons trouvé une confirmation des recherches sur la conductibilité électrique et les propriétés paramagnétiques de ces métaux. De plus, nous avons obtenu une meilleure estimation du potentiel moyen interne de ces métaux.

(³) Un exemple typique est celui du tungstène où un même auteur trouve, par diffraction électronique, 1 et 11 eV (*cf.* A. Hautot et J. Farineau, *loc. cit.*).

RÉFÉRENCES.

[1] H. Sauvenier, *Bull. Soc. Roy. Sc.*, Liége, 1938, p. 199.
[2] M. Siegbahn, *Spektr. der Röntgenstrahlen.*
[3] M. Siegbahn, *Ergerb. der Ex. Naturw.*, Bd XVI, p. 127.
[4] E. G. Ramberg et F. K. Richtmyer, *Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 913.
[5] F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. G. Ramberg *Phys. Rev.*, 1934, **46**, p. 843.
[6] A. Hautot et J. Farineau, *Bull. Soc. Roy. Sc.*, Liége 1938, p. 190.

ERRATUM.

La figure publiée page 30 sous la désignation « Fig. 2. — Constante diélectrique du sulfure de carbone » devrait se trouver page 32 avec la légende : « Fig. 6. — Constante diélectrique de l'azote. La courbe pointillée est corrigée de la contraction ».

Réciproquement :

La figure publiée page 32 avec la légende : « Fig. 6. — Constante diélectrique de l'azote. La courbe pointillée est corrigée de la contraction » devrait être reportée page 30 avec la légende « Fig. 2. — Constante diélectrique du sulfure de carbone ».

L'INERTIE DES REGIMES DANS LES FLUIDES OSCILLANTS

Par Z. CARRIÈRE.
Professeur à l'Institut catholique de Toulouse.

Sommaire. — On montre d'abord, pour un cas où s'exercent des résistances aérodynamiques à incidence variable et pour le cas des régimes multiples d'un tuyau sonore, comment le terme inertie fait prévoir les diverses singularités observées pendant la transition d'un régime à l'autre.

On explique ensuite, par la même inertie, les principales singularités observées dans une étude antérieure (1931) des vitesses acoustiques au voisinage d'obstacles solides divers : cylindre circulaire, plan rigide, lame vibrante accordée ou non. Des trajectoires stationnaires déterminées expérimentalement, on explique l'emplacement, la périodicité et le sens de parcours.

1. **Régimes aérodynamiques**. — Lorsqu'une palette, dans un vent uniforme, tourne autour de l'une de ses médianes normale au vent, avec une vitesse angulaire constante, l'entretien de ce mouvement (autorotation) postule une fourniture d'énergie dont on ne voit pas immédiatement l'origine. Cette origine devient évidente lorsque, admettant que, pour la même incidence α le vent produit la même force normale sur la palette tournante et sur la

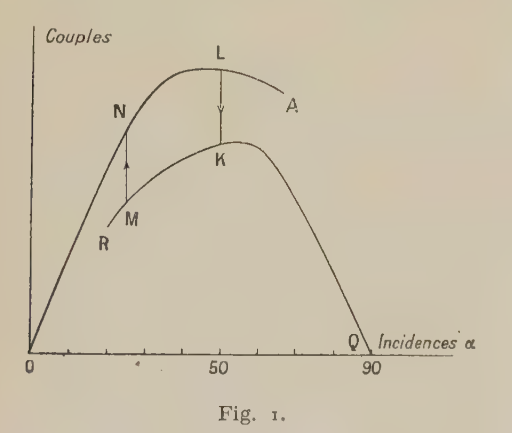


Fig. 1.

palette au repos, on envisage la courbe représentative de ces forces, ou mieux encore de leurs moments par rapport au centre de gravité au repos entre zéro et 90°. Il n'y a pas une courbe; il y en a deux non raccordables (OA, QR, *fig.* 1). Au moins dans une bande notable d'incidence (20 à 60°), les deux courbes coexistent, ce qui rend chimérique l'espoir de les réduire à une seule. On passe généralement brusquement de l'une à l'autre, comme en MN ou LK, sans que la cause ou l'instant du saut soient prévisibles. De là des raccordements des deux courbes signalés par divers expérimentateurs, variables avec les conditions des expériences, parce qu'un point intermédiaire entre les deux résulte de la mesure d'une force moyenne dont la durée d'application suivant l'une ou l'autre courbe est inconnue et inconnaissable.

On dit qu'il y a deux régimes : l'un, OA, unique, de stabilité maxima à l'incidence nulle, et dont la stabilité, décroissant avec α s'annule vers 60°; le second, QR, unique et de stabilité maxima à 90°, par incidences décroissantes devient de moins en moins stable et cesse vers 20°.

Entre 20 et 60°, il y a indétermination apparente, au sens que donnent à ce mot les hydrauliciens. Indétermination facile à lever dans la plupart des cas. Pour la palette en autorotation, Lafay invoque l'effet Katzmayr (1). Le même effet peut être désigné d'un mot plus familier et qui porte en lui-même sa justification : l'*inertie des régimes*.

Inertie dans le repos : un régime ne s'établit pas instantanément, les vitesses qu'il définit exigent une préparation par accélération progressive. Inertie dans le mouvement : un régime établi tend à se perpétuer; le système de vitesses et la somme d'énergie cinétique qu'il définit ne peuvent varier brusquement pour faire place à un autre système. Les régimes définis par la figure 1 sont l'un et l'autre *stables*, en ce sens que, en n'importe quel point des courbes tracées, une perturbation momentanée *assez petite* n'empêche pas le système de retourner à l'état non perturbé. La gradation de la stabilité : décroissante de O en A par exemple, signifie seulement une tolérance de perturbations plus grande en O qu'en A. Qu'un régime tende à se perpétuer signifie seulement qu'il est stable et que l'énergie cinétique qu'il représente ne peut brusquement varier sans qu'une source extérieure compense, par son apport, cette variation. Ce que prétend rappeler l'expression *inertie des régimes*.

Dans le cas de la palette en autorotation uniforme, en vertu de cette inertie, les points représentatifs de la résistance du vent sur la figure 1 sont sur le

(1) LAFAY, *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, n° **24**, p. 10.

tracé ONLKQKMNO, qui comprend une aire balayée positive mesurant l'énergie transmise à la palette par le vent, pendant chaque demi-tour.

La même explication vaut pour la même palette rectangulaire qui, tombant en chute libre, commence à tourner autour de sa longue médiane. La chute crée un vent relatif qui, loin de freiner la rotation, l'accélère jusqu'à une limite u associée à une vitesse limite v du centre de gravité et à un angle de chute α, fonctions bien définies des caractéristiques mécaniques du rectangle.

L'étude détaillée de ce très intéressant et trop longtemps délaissé phénomène fait l'objet de la thèse de M. Dupleich admise à paraître parmi les publications du Ministère de l'air.

2. **Régimes acoustiques.** — La figure 2 représente les fréquences d'un tuyau à bouche de flûte pour plusieurs régimes dont le principal dit normal (fondamental) est représenté par la courbe AB. Les courts segments horizontaux (à peu près) représentent les piaulements. Aucun raccord n'est admissible, même entre les segments 1 et 4 situés à peu près sur la même horizontale. Deux courbes ou segments rencontrés par une même verticale annoncent, sans l'imposer, la possibilité d'un saut de fréquence. Les bandes de silence séparent toujours deux régimes différents.

L'inertie trouve encore ici son application. On sait depuis longtemps empêcher d'octavier un tuyau qui a tendance à le faire. On l'attaque à une pression diminuée qu'on fait ensuite croître lentement.

J'ai obtenu dernièrement ([2]), à fréquence constante, des sauts d'amplitude énormes où se manifeste encore la même propriété d'inertie

Excitant un tuyau vertical par une flamme de Bunsen, j'ai dû considérer comme sources extérieures d'énergie non seulement le combustible injecté, mais encore l'air aspiré par les évents qui en conditionne la combustion, puis encore l'air aspiré par le tuyau fonctionnant comme cheminée chaude.

Ce n'est pas tout. Les produits de la combustion que le tirage ordinaire ascendant localise en permanence au-dessus de la flamme soustraient les couches supérieures de cette flamme à l'action vivifiante de l'air frais. La combustion doit être notablement activée si l'on réussit à inverser périodiquement le tirage de manière que la flamme jaillisse toujours dans une atmosphère d'air frais. On peut d'ailleurs prévoir que le régime, une fois provoqué, s'entretiendra lui-même, l'accroissement du débit calorifique réalisé pouvant correspondre à une augmentation d'amplitude sonore telle que la vitesse maxima de vibration dirigée vers le bas l'emporte sur la vitesse ascendante due au tirage ordinaire, d'où un double balayage périodique du tuyau dans l'un puis dans l'autre sens.

([2]) *Revue d'Accoustique*, 1939, p. 46-78.

Le régime est parfaitement réalisable et s'entretient bien une fois amorcé. Son amorçage, provoqué d'après les suggestions développées ci-dessus, réussit souvent en fournissant un apport supplémentaire et momentané d'énergie cinétique : on souffle, par le bas du tuyau, pour en accélérer le tirage. Également une fois établi, le régime tolère les plus larges variations de l'alimentation.

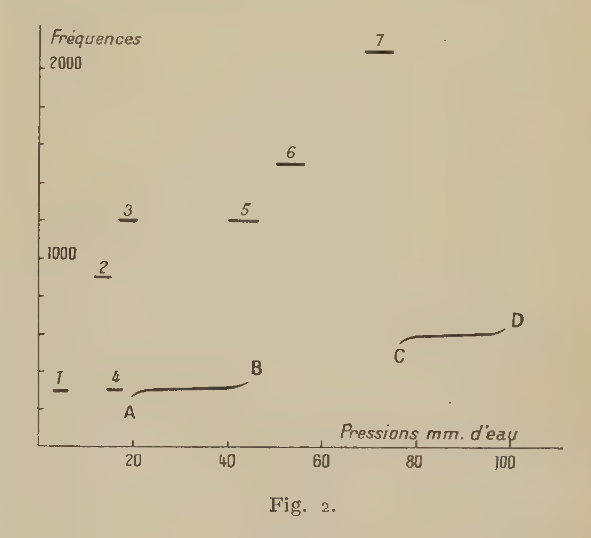


Fig. 2.

Il n'y a pas, lorsque le nouveau régime se substitue au normal, de variation notable de fréquence, mais le gain d'amplitude est de plusieurs centaines pour 100, pouvant atteindre 1 000 pour 100. D'où le nom de régime signal.

3. **Altération des vitesses acoustiques par des obstacles.** — Au ventre d'un tuyau sonore limité par des parois cylindriques, le champ des vitesses est uniforme. Que devient ce champ quand on y introduit un obstacle solide qu'on supposera toujours assez petit pour que l'amplitude de la pression au nœud voisin reste inaltérée ?

J'ai moi-même envisagé jadis ce problème ([3]), que je reprends aujourd'hui pour expliquer quelques particularités des courbes tracées alors. Dans les deux cas examinés sur lesquels je reviens, j'essayais de détecter les vitesses locales au moyen de fines poussières visées au microscope sous fort éclairage latéral. Dans les deux cas et pour des amplitudes pas trop grandes, j'ai observé et signalé des poussières en mouvement *stationnaire*, c'est-à-dire décrivant des trajectoires fermées (à peu près elliptiques) parfaitement fixes dans l'espace, *au rythme exact d'un tour par période de la vibration*. Le stroboscope fixait aisément le *sens du parcours* qui est indiqué sur mes figures et qu'il me *reste à justifier*. Simultanément je serai à même d'expliquer d'autres circulations non périodiques notées dans les mêmes figures.

([3]) *Journal de Physique*, 1929, p. 305et 1931, p. 181.

4. **Cylindre circulaire normal à l'axe du tuyau.** — On connaît la forme des lignes d'écoulement non turbulent dans le cas où la vitesse constante est uniforme loin du cylindre. Ces lignes sont représentées à la partie supérieure de la figure 3, dans un plan normal au cylindre dont O est la trace de l'axe.

Conséquence du signe constant de la projection de toutes les vitesses du champ sur OX, la dissymétrie des lignes de même cote φ par rapport à OY amène à distinguer, à partir du même OY, deux parties : l'une PQ, dite ligne amont, l'autre QR, dite ligne aval.

Cela permet, pour le cas des fluides oscillants que j'ai à envisager, de laisser indéterminée la direction arbitrairement choisie comme positive pour OX.

Bornons-nous au tracé des lignes d'écoulement pour les deux maxima $\pm$ V de la vitesse sinusoïdale $V \sin 2\pi N t$. En général et toujours près du cylindre, il y a dédoublement des lignes de même cote (chaque ligne amont ou aval engendre sa symétrique par rapport à OY).

Il y a donc (*fig.* 1 en bas), d'un même côté de OY, deux lignes de même cote φ valables l'une comme ligne amont, l'autre comme ligne aval. Tangentes entre elles sur OY d'une part, à l'infini d'autre part, elles limitent un cycle d'aire et de sens de circulation bien définis, qui est à la base de l'explication des mouvements stationnaires des poussières que j'entreprends.

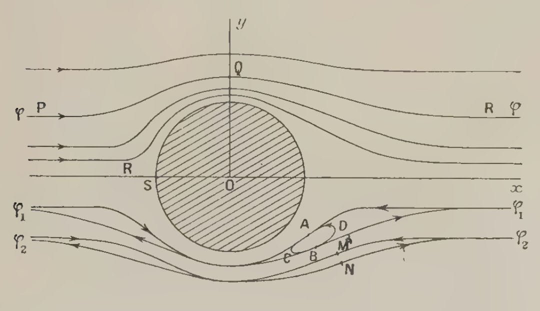


Fig. 3.

J'invoquerai encore l'inertie des régimes en précisant que j'applique ce principe non pas au mouvement de l'air par rapport au tuyau, *mais au mouvement relatif des poussières par rapport au fluide oscillant qui les entraîne.* Pour ce mouvement, les lignes d'écoulement φ de la figure 3 jouent le rôle de trajectoires ou lignes d'entraînement, au moins dans le cas où les poussières partent du repos et pour un court intervalle de temps après ce départ. Les lignes φ_1 ou φ_2 relatives à la *vitesse maxima* $\pm$ V joueront le rôle de lignes d'entraînement pendant un temps relativement long, parce que la vitesse garde sa valeur maxima une fraction notable de la période et parce que, en vertu de l'énergie cinétique acquise, la poussière gardera à peu près la même vitesse un temps appréciable après que celle de l'air aura sensiblement diminué.

D'où l'osculation de la trajectoire DAC, par exemple à la ligne d'écoulement amont de cote φ_1. Pour que la trajectoire se ferme et devienne stationnaire osculatrice à la ligne aval de même cote, une condition supplémentaire est requise. Les points A et B doivent correspondre à des maxima de la valeur absolue des vitesses dont la ligne φ détermine seulement les directions.

Aucune objection n'est à retenir sur ces maxima à partir de la théorie classique relative aux fluides parfaits. On admet pour ceux-ci, au contact immédiat du cylindre; une vitesse non nulle; pour les fluides réels, au contraire, dont une couche plus ou moins épaisse adhère au solide, rien n'empêche que, le long d'un rayon du cylindre, et hors du cylindre, la vitesse partant de zéro atteigne un maximum à partir duquel se fera la décroissance ultérieure conforme à la théorie.

Le cylindre obstacle modifie la répartition de l'énergie contenue dans le volume ventral, mais non la somme totale; l'annulation de cette énergie qu'il impose près du cylindre, à l'instant où elle est cinétique maxima, est compensée par l'augmentation trouvée ailleurs.

En réalité, dans chaque quadrant, *sur chaque ligne* φ on trouverait un maximum de vitesse absolue. Les *quatre maxima maximorum* appartiennent aux cycles φ_1 osculateurs aux *trajectoires stationnaires* qui en sont le meilleur indice.

L'*entraînement des poussières non périodique* se fait toujours *vers les maxima absolus de vitesse.* La poussière qui a décrit DAC est immédiatement sollicitée vers B dès que l'écoulement s'inverse et s'accélère.

Les poussières voisines subissent la même sollicitation, corrélativement, *on n'en voit jamais au voisinage immédiat de la stationnaire,* toutes les voisines sont rapidement captées et associées par agglutination à la stationnaire qui devient un amas plus ou moins gros.

On ne voit jamais deux poussières ou deux amas sur la même trajectoire. Moins lourdes, les arrivantes rejoignent rapidement l'amas dont le retard sur l'oscillation aérienne est un peu plus grand que le leur. (Ce retard est proportionnel à la masse).

L'accroissement de l'amas ne peut être indéfini; aux points de courbure maxima de la trajectoire stationnaire existe une force exifuge notable qui n'a comme opposée qu'une axipète médiocre, puisque à ce moment la vitesse du fluide est voisine de zéro. D'où des dislocations fréquentes de l'amas dont nous allons voir de suite une exagération remarquable.

Augmentons l'excitation du tuyau et l'amplitude de la vitesse. Nous obtenons la figure 4 reproduite du *Journal de Physique*, 1929, page 207, où les quatre trajectoires stationnaires enserrent le cylindre de près et sur presque tout son pourtour (indiquant

l'existence d'une vitesse absolue plus grande que la vitesse au loin représentée par le segment BD.

En N, il y a un quasi-rebroussement auquel résiste mal l'édifice de l'amas. La nappe de bâtonnets ABCD qui en est issue et dont la constitution très régulière décèle l'origine non moins régulière prouve que l'amas abandonne au moins une partie de ses éléments constitutifs *à chaque passage en* N dans le sens MPN.

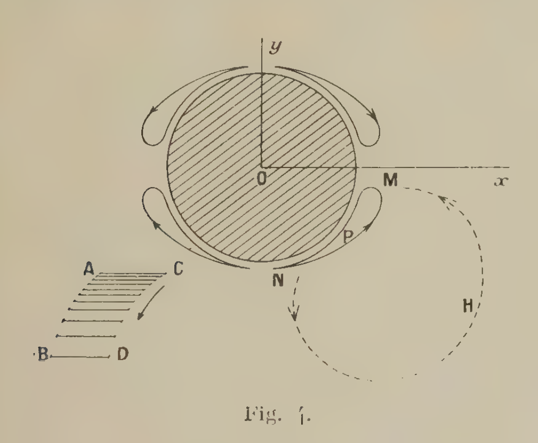


Fig. 4.

La source ne peut débiter sans être elle-même alimentée. L'alimentation est due à une circulation non périodique suivant NHM.

5. **Circulation non périodique**. — Les poussières stationnaires ne sont que des *détectrices d'un mouvement qui intéresse premièrement l'air ambiant.* Le très léger retard assigné par la théorie à la poussière par rapport à l'air qui l'entraîne permet de supposer un même volume d'air toujours associé à l'amas stationnaire et girant avec lui. Mais il ne peut girer de la sorte sans communiquer aux masses voisines un moment de rotation que leur éloignement de la trajectoire stationnaire empêche d'avoir un effet périodique.

Le moment des quantités de mouvement se conservant, les vitesses aériennes sont notablement plus petites en H qu'en N corrélativement, la section du flux circulant non périodique est plus grande en H qu'en MN.

Les mêmes circulations existent dans le cas de la figure 3, toujours de même sens que la circulation stationnaire qu'elles entourent et dont elles dérivent.

6. **Plan normal aux génératrices du tuyau.** — On a encore (*fig.* 5), à droite et à gauche du plan, valables pour les instants où la vitesse est maxima $\pm$ V, deux sortes de lignes d'écoulement dessinant, pour une même cote φ_1 des cycles dont le sens de circulation est toujours le même : *la ligne amont passe plus près de l'obstacle que la ligne aval de même cote.*

L'un des cycles contient encore les points A et B où la vitesse a, à l'instant correspondant, la valeur numérique maxima maximorum. En ces points convergent les poussières qui y décrivent, agglutinées en un amas unique, au taux exact d'un tour par période de vibration, des trajectoires fermées stationnaires osculatrices en A et B aux lignes d'écoulement amont et aval.

L'expérience montre que les trajectoires stationnaires quasi elliptiques ont leur ordonnée moyenne peu différente de la demi-largeur du plan supposé rectangulaire, leur grand axe fait à peu près 45° avec le plan, dans le sens que précise la figure.

Il y a encore une circulation non périodique entourant chaque stationnaire. Circulation remarquable lorsqu'on part d'une densité initiale élevée de poussières initialement très fines. En prolongeant l'expérience une dizaine de minutes on donne le temps de tomber aux poussières étrangères à la circulation. Restent seules en suspension les circulantes qui, d'ailleurs, se sont agglutinées en amas plus ou moins gros, soit au cours des révolutions non périodiques, soit au cours des girations stationnaires que la plupart ont effectuées à un moment ou à l'autre. Le paradoxe est que seules les grosses unités restent en suspension formant, sous fort éclairage, un gros nuage annulaire blanc, à contours parfaitement nets, surtout vers M. (En N, les poussières très rapidement entraînées sont peu visibles.) Limité en M et P, le nuage est vu comme un croissant tournant dans le sens des flèches. La limite P est la preuve de la tendance des poussières isolées à se porter vers la trajectoire stationnaire lieu des vitesses maxima maximorum.

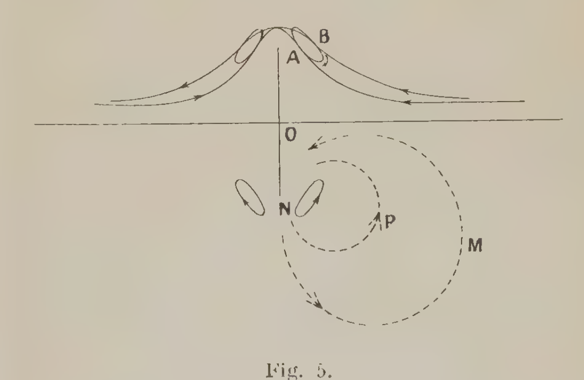


Fig. 5.

Au moins dans certaines limites d'amplitude, on obtient des stationnaires avec des disques plans, des polygones plans, des lames planes dont la largeur ne dépasse pas 1 mm; on en obtient avec un fil de 0,5 mm, avec des combinaisons quelconques de fils pas trop serrés, etc.

Dans le cas du disque supposé orientable (disque de Rayleigh), ce sont les circulations non périodiques qui engendrent les couples permanents dont le résultant s'annule seulement pour l'orientation représentée figure 5.

7. **L'obstacle vibre isochroniquement.** — C'est le cas des lames vibrantes entretenues, étudiées dans le *Journal de Physique*, 1931, page 181 et suivantes. Toutes les singularités signalées dans cet article et notées dans les figures s'expliquent par les principes trouvés valables pour le plan rigide.

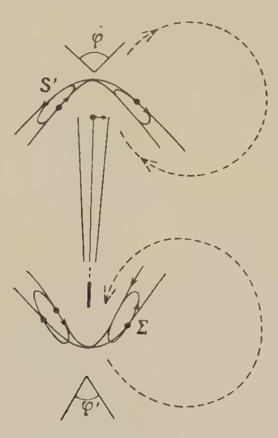


Fig. 6.

Au bas de presque toutes les figures est marqué un stationnaire noté Σ qui est l'un des deux convenant au demi-plan rigide servant d'encastrement. Le sens de circulation est bien celui que prévoit la présente théorie. Pour les amplitudes très petites, le sens de circulation est mal déterminé, l'ellipse stationnaire ayant une aire évanouissante. Mais le caractère stationnaire de la trajectoire persiste, signe d'un maximum de vitesse. A ces stationnaires correspondent des circulations apériodiques de même sens.

Rigide du côté de l'encastrement, la lame obstacle ne l'est pas sur le bord opposé qui oscille à la période du tuyau avec une phase et une amplitude fonctions des caractéristiques dynamiques.

Les lignes d'écoulement pour les vitesses maxima de l'un et de l'autre signe sont à *tracer à partir des positions de la lame qui correspondent respectivement à ces maxima*. De là la nécessité d'envisager séparément les lames accordées et les lames désaccordées trop longues ou trop courtes.

8. **Lames désaccordées trop longues.** — La lame (*fig.* 6) oscille en phase avec le fluide et avec les poussières. Aux vitesses maxima de l'un et de l'autre signe correspond la position unique de la lame à l'équilibre. De ce chef semble s'appliquer sans modifications la construction détaillée pour un plan rigide, ce qui laisserait inexpliqué le non-parallélisme des axes des stationnaires S et Σ de la figure du *Journal de Physique*, 1931, page 183.

Toutefois, près de l'extrémité de la lame vibrant au synchronisme, la vitesse relative de l'air et de l'obstacle est moindre qu'au voisinage de l'encastrement.

Les lignes d'écoulement de même cote, amont et aval, d'un même côté de la lame, doivent diverger moins près de l'extrémité libre qu'à l'encastrement. Ce qui ferait prévoir $\varphi < \varphi'$, inverse de ce qui est représenté page 183 du *Journal de Physique*, 1931.

L'influence des amplitudes relatives est manifeste dans la figure de la page 184 (*ibidem*), où il est spécifié qu'elles sont égales pour le fluide et pour l'extrémité de la lame, les phases étant, à peu de chose près, identiques. L'extrémité libre n'est donc pratiquement pas *obstacle* et n'impose aucune divergence relative aux lignes d'écoulement amont et aval. Il n'y a donc aucun stationnaire, aucun n'a été représenté à l'extrémité *libre, tandis qu'il en est marqué un à l'encastrement*.

Cependant, l'amplitude linéaire diminuant de l'extrémité libre à l'encastrement, tandis que celle du fluide est invariable, la lame se comporte *au-dessous de son extrémité comme un obstacle* d'autant plus efficace que la tranche considérée est plus proche de l'encastrement. De là, la persistance, à défaut d'un stationnaire, d'une circulation non périodique dont la figure montre le centre relativement bas et proche de la lame. La zone neutre séparant cette circulation de celle relative à l'encastrement est très au-dessous du milieu de la lame.

9. **Lame accordée.** — Quand la vitesse du fluide est maxima, l'élongation de la lame est aussi maxima du côté où va le fluide.

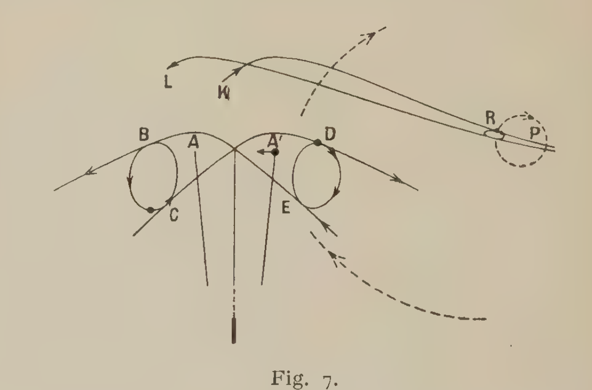


Fig. 7.

Les lignes d'écoulement à tracer pour la vitesse maxima se rapportent donc aux positions A et A' de la lame (*fig.* 7). La divergence des lignes amont et aval pour un même côté est exagérée par ce décalage horizontal des tracés. Il en résulte une distance verticale notable entre les points C et B, lieux instantanés des vitesses maxima maximorum et un allongement vertical des trajectoires stationnaires correspondantes assimilables à des ellipses de grand axe *vertical*.

La perturbation due au décalage est tellement profonde qu'elle s'étend jusqu'au centre P de la circulation non périodique où sont tracées de petites

ellipses R. Assurément ces ellipses sont osculatrices à deux lignes d'écoulement de même cote, l'une amont PL, l'autre aval KP, les points d'osculation se déplacent d'une période à la suivante, mais sur une même paire de lignes de même cote, ou encore passent sur une paire de lignes de cote différente. Toujours périodiques quant à la poussière qui les décrit, ces ellipses circulantes ne sont pas stationnaires.

10. **Lames désaccordées trop courtes.** — Aux deux vitesses maxima du fluide correspond encore une position unique de la lame, la position d'équilibre. Les deux lignes d'écoulement à tracer, pour les deux signes de la vitesse sont donc tangentes sur la verticale de symétrie, comme s'il s'agissait d'une lame rigide. Mais la vitesse relative pour laquelle il faut les tracer est supérieure à celle du fluide pris isolément, puisque, à l'instant considéré, les mouvements du fluide et de la lame sont exactement opposés. De là, l'aire plus grande pour le stationnaire S′ voisin de l'extrémité libre de la lame que pour le stationnaire Σ voisin de son encastrement.

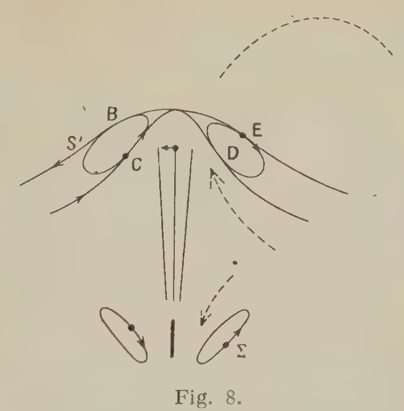


Fig. 8.

Les circulations non périodiques persistent, toujours de même signe que les stationnaires. Leur centre est au-dessus du niveau de la lame, parce que c'est à ce niveau que la vitesse relative est maxima.

Manuscrit reçu le 8 septembre 1939.

ÉTUDES SUR LE MOMENT MAGNÉTIQUE DANS LES ALLIAGES FERROMAGNÉTIQUES
II. LE PHÉNOMÈNE GYROMAGNÉTIQUE. RELATION ENTRE MOMENTS SUPPLÉMENTAIRES ET POINTS DE CURIE

Par Robert FORRER.
Laboratoire de Magnétisme, Strasbourg.

Sommaire. — D'après la discussion dans la Partie I, le moment élémentaire des alliages ferromagnétiques Fe-Co-Ni est décomposé en deux moments de nature différente : le moment de base, dû au spin, et le moment supplémentaire, de nature orbitale. On peut par conséquent calculer la limite supérieure des phénomènes gyromagnétiques et y comparer les valeurs expérimentales. La conception d'un couplage spin-orbite fait comprendre la loi empirique d'approche à la saturation de P. Weiss.

D'autre part on montre que, dans le réseau du cube à faces centrées, où le nombre des voisins à courte distance est grand, le point de Curie dépend du moment supplémentaire et est indépendant du moment de spin.

Ceci nous conduit à une conception générale de la provenance du point de Curie positif, donc du ferromagnétisme (au moins dans ces alliages étudiés). Le point de Curie Θ est donné par le nombre N et l'intensité F des interactions électroniques : $\Theta = F\sqrt{N}$. Le nombre des interactions est limité d'une part par la grandeur du moment supplémentaire si le nombre des voisins à la distance efficace est grand; il est limité, d'autre part, par ce nombre des voisins si le moment supplémentaire est grand.

Introduction. — Dans la Partie I (1), j'ai discuté la grandeur du moment ferromagnétique dans les alliages Fe-Co-Ni. La pente limite $\Delta\mu = -6\,M_W$ des moments en fonction du nombre des électrons périphériques a suggéré une décomposition des moments élémentaires en un moment de base, dû au spin et mesuré par un magnéton de Bohr par électron solitaire, et en un moment supplémentaire, orbital, dû à la rotation du sous-étage magnétique et mesuré par un magnéton de Weiss par électron solitaire. Tous les atomes d'un alliage n'ont pas nécessairement ce moment supplémentaire, ce qui détermine un déficit de l'aimantation vis-à-vis de l'aimantation limite. Mais aucun ferromagnétique ne semble être dépourvu de ce moment orbital.

Il reste à prouver que ce moment supplémentaire est effectivement de nature orbitale, par le phénomène gyromagnétique par exemple. On peut en outre démontrer sa nature spéciale par une comparaison avec les points de Curie.

A. **Le moment de spin et d'orbite et les phénomènes gyromagnétiques.** — Les moments utilisés dans la discussion citée sont des moments à saturation, obtenus par l'extrapolation vers le zéro absolu et un champ infini. Ils représentent la somme des moments, en admettant dans ces conditions une orientation parfaite des moments constituants.

Dans ce cas le nombre quantique magnétique j est $j = s + l$, et puisque le moment est mesuré par $\mu = 2s + l$, le facteur de Landé g devient simplement

$$g = \frac{2s + l}{s + l}.$$

Le rapport du moment cinétique M au moment magnétique μ est

$$\rho = \frac{M}{\mu} = \frac{2}{g}\frac{m}{e}.$$

Puisque $g = 2$ pour le spin, la grandeur du phénomène gyromagnétique $\rho\frac{e}{m} = 1$; et puisque $g = 1$ pour l'orbite, $\rho\frac{e}{m} = 2$. Si l'on pose le rapport du moment orbital l au moment total $2s + l$ égal à λ, le phénomène gyromagnétique devient

$$\rho\frac{e}{m} = 1 + \lambda.$$

Nous pouvons ainsi, avec les fractions du moment, attribuées au spin et à l'orbite, calculer le rapport $\rho\frac{e}{m}$, valable, nous le répétons, pour l'alignement complet des moments. Il donne donc une limite supérieure du phénomène gyromagnétique. Or l'expérience gyromagnétique a été faite à la température ordinaire et dans des champs relativement faibles. Si, comme on doit l'admettre par analogie avec les états spectraux, le moment orbital est couplé au moment de spin sous un certain angle, on ne doit prendre pour λ que le rapport de la composante

(1) R. Forrer, *J. de Physique*, 1939, X, p. 181.

du moment d'orbite parallèle au moment résultant, la composante perpendiculaire étant sans effet.

Nous allons donc comparer la limite supérieure calculée de $\rho\frac{e}{m}$ avec les résultats expérimentaux. Nous rappelons que

$$\lambda = \frac{\mu_{\text{orb.}}}{\mu_{\text{spin}} + \mu_{\text{orb.}}}.$$

Le Tableau I porte pour quelques éléments et alliages : le moment total μ, les fractions μ_{spin}, due au spin et μ_{orb}, due à l'orbite, déduites de la discussion des moments mentionnée, la limite supérieure de $\rho\frac{e}{m} = 1 + \lambda$ calculée avec ces données, et dans les deux dernières colonnes les coefficients dans l'effet Barnett, sous B (aimantation par rotation) et dans l'effet Einstein et de Haas, sous E. et H. (rotation par aimantation). La plupart de ces nombres sont cités d'après les observations de S. J. Barnett (²), d'autres d'après Sucksmith et Bates (³), marqué de ∗, d'après Cœterier et Scherrer (⁴) marqué de † et d'après E. Beck (⁵) marqué de §.

TABLEAU I.

Substance.	Moments en magnétons de Weiss.			$1+\lambda = \rho\frac{e}{m}$	$\rho\frac{e}{m}$ observé dans effet	
	μ	μ_{spin}	$\mu_{\text{orb.}}$	lim. calc.	B □	E et H ○
Fer électrolytique II					1,080	1,031
Fer Armco ...					1,024	1,031
Fer de Norvège					1,042	–
Fer ∗........	11	10	1	1,091	–	1,006
Fer †........					–	0,995
Fer (poudre) †.					–	1,01
Fer §					–	1,06
Cobalt	8,5	7,5	1	1,117	1,091	1,096
Nickel					1,034	1,05
Nickel ∗......	3	2,5	0,5	1,166	–	1,002
Nickel §......					–	1,13
Fe–Co (34 pour 100 Co).....	$12,1_5$	$10,8_5$	$1,3_0$	1,107	1,066	1,009
Co–Ni (45 pour 100 Ni).....	$6,2_5$	$5,2_5$	$1,0_0$	1,160	1,074	1,087
Fe^3Ni........	$10,5_7$	10	$0,5_7$	1,053	1,016	1,015
$FeNi^4$ (Permalloy)........	$5,2_2$	4,5	$0,7_2$	1,137	1,046	1,043

Aucune valeur donnée par l'expérience n'est supérieure à la limite calculée. La limite supérieure est presque atteinte pour le fer électrolytique dans l'effet Barnett, pour le cobalt dans les deux effets et pour le nickel (Beck) dans l'effet Einstein et de Haas.

(²) *Rev. of Mod. Phys.*, 1935, **7**, p. 129.
(³) *Proc. Roy. Soc.*, 1923, A, **104**, p. 499 et 1925, **108**, p. 638.
(⁴) *Helv. Phys. Acta*, 1932, **5**, p. 217 et 1933, **6**, p. 483.
(⁵) *Ann. der Phys.*, 1919, **60**, p. 109.

Les autres effets observés sont inférieurs à la limite. Mais il paraît significatif que l'excès de $\rho\frac{e}{m}$ sur l'unité soit petit, précisément là (pour Fe^3Ni) où le calcul donne une faible valeur pour la limite.

D'une manière générale on doit s'attendre à un grand excès là où le moment supplémentaire est grand par rapport au moment spin. D'après la discussion citée des moments la limite du moment supplémentaire est de $1\, M_W$ par $1\, M_B\,(= 5\, M_W)$, c'est-à-dire pour $\lambda = 1/6$. Le maximum du phénomène gyromagnétique

$$1 + \lambda = \rho\frac{e}{m} = \frac{7}{6} = 1{,}166$$

doit s'obtenir, sous condition du parallélisme du spin et du moment orbital bien entendu, pour les alliages situés sur la pente limite (dans les ferro-cobalts entre 50 et 75 pour 100 at. Co et dans les cobalt-nickel entre 33 et 100 pour 100 at. Ni).

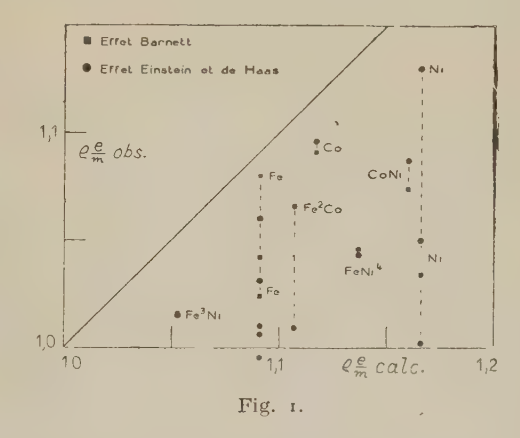


Fig. 1.

Le phénomène gyromagnétique doit être particulièrement petit, c'est-à-dire se rapprocher de l'unité, pour un ferronickel à 33 pour 100 at. Ni, où le moment de spin est grand, le moment orbital particulièrement petit. Une évaluation donne pour la limite

$$\rho\frac{e}{m} = 1{,}03.$$

On peut penser que dans les champs moyens, utilisés pour le phénomène gyromagnétique, le spin est pratiquement orienté parallèlement au champ, le moment orbital, en liaison avec le cristal, restant sensiblement dans la direction des divers axes de facile aimantation (les axes [100] dans le cas du fer). Dans le cas d'une cristallisation confuse, la composante parallèle au champ est alors pour le fer égale à 1/2. Le rapport de l'excès de $\rho\frac{e}{m}$ expérimental sur l'unité avec celui de $\rho\frac{e}{m}$ calculé est en effet de cet ordre de grandeur (*fig.* 1).

Dans le cobalt, par contre, on peut attribuer la difficulté d'obtenir la saturation à ce que le spin ainsi que l'orbite tendent à rester parallèles à l'axe du cristal hexagonal, axe de facile aimantation à basses températures. Leurs composantes dans la direction du champ restent alors à peu près dans le rapport de leurs grandeurs. Le phénomène observé peut donc atteindre la limite calculée.

Nous concluons du fait que le coefficient du phénomène gyromagnétique est en général inférieur à la valeur calculée, qu'il l'atteint presque dans certains cas et qu'il ne la dépasse jamais que *le moment supplémentaire* que nous avons attribué à la rotation du sous-étage magnétique *est un moment orbital;* le déficit dans le phénomène gyromagnétique provient de ce que, dans les champs employés, ce n'est qu'une composante du moment orbital qui est efficace.

B. **Le couplage spin-orbite et la loi d'approche de P. Weiss.** — La conception du couplage spin-orbite peut donner une explication plausible de la loi d'approche de P. Weiss (6)

$$\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{a}{H}\right),$$

qui se heurtait à cette difficulté qu'un moment écarté de la direction du champ par un couple fini qui provient par exemple des forces cristallines donne une loi d'approche du second ordre en $1/H$.

On peut en effet admettre que les champs faibles n'orientent que le spin ou la résultante des moments de spin et d'orbite, ce qui diffère peu à cause de la petitesse relative du moment orbital. Les champs intenses par contre rapprochent le moment orbital du moment de spin. Si les deux moments se repoussent en raison inverse de leur écart angulaire, il en résulte, comme P. Weiss l'a montré (7), la loi d'approche du premier ordre.

C. **Relation entre le moment orbital et le point de Curie.** — Nous supposons donc que le moment des alliages ferromagnétiques est composé de deux moments constituants, le moment de spin et le moment orbital. On peut se demander, lequel des deux moments est en relation avec cette autre grandeur fondamentale des ferromagnétiques qu'est le point de Curie. Je dégagerai par la suite la relation entre le moment orbital et le point de Curie.

Dans la figure 2 sont portés en fonction du nombre des électrons périphériques *les moments orbitaux* des trois séries d'alliages Fe-Co, Co-Ni et Fe-Ni exprimés en magnétons de Weiss, comme ils dérivent de la discussion des moments de la Partie I [*voir* (1)]. Il est à remarquer que le moment orbital n'est en moyenne que le dixième du moment total; si donc l'erreur dans la détermination du moment total n'est que de quelques pour 1 000, elle est de quelques pour 100 sur le moment orbital, en supposant exacte

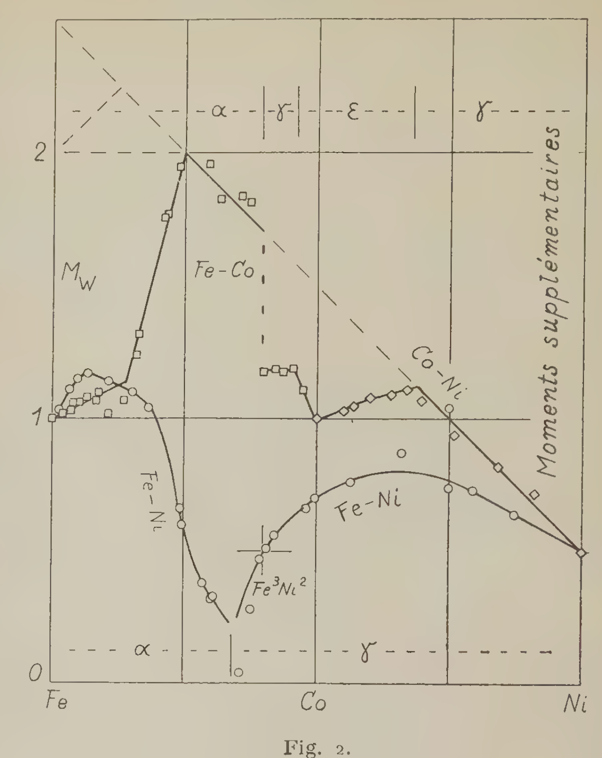


Fig. 2.

la grandeur du moment de spin pur, telle qu'elle résulte de l'activation admise dans la Partie I.

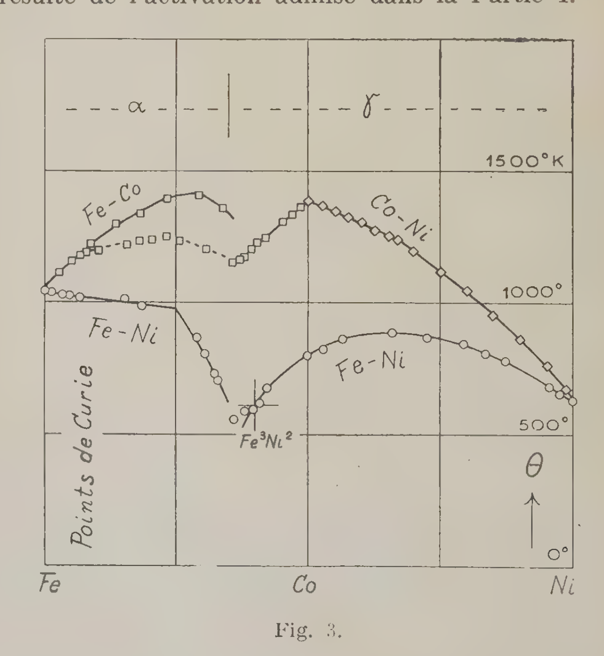


Fig. 3.

Dans la figure 3 sont portés les points de Curie Θ des mêmes séries d'alliages.

La ressemblance des courbes des deux figures

(6) *J. de Physique*, 1910, **9**, p. 373.

(7) Rapport du Conseil Solvay, *Sur le Magnétisme*, 1932, p. 189.

est frappante surtout pour les Co-Ni et les Fe-Ni qui cristallisent dans le réseau du cube à faces centrées (γ) et pour les Fe-Ni autour de 30 pour 100 Ni (cube centré, α). Il est évident que les deux quantités ($\mu_{orb.}$ et Θ) ne sont pas comparables dans les alliages autour du cobalt qui, aux basses températures où le moment est mesuré, cristallisent dans un autre réseau (hexagonal compact, ε) qu'aux hautes températures où sont situés les points de Curie (cube à faces centrés, γ). Il n'y a aucune ressemblance dans les Fe-Co.

D'une manière générale, la ressemblance a lieu pour les petits moments orbitaux et pour le réseau γ du cube à faces centrées; nous en trouverons la raison dans la discussion ultérieure.

Dans le détail il est remarquable que les moments orbitaux et les points de Curie ont les mêmes valeurs pour Fe^3Ni^2 et pour Ni. quoique le moment des pin du premier soit plus que trois fois plus grand que celui du second.

Nous allons donc porter, indépendamment du titre électronique, c'est-à-dire de la grandeur du moment de spin, les points de Curie en fonction du moment supplémentaire (*fig.* 4) des alliages Co-Ni, Fe-Ni et Fe-Co qui cristallisent dans le réseau ([8]) du cube à faces centrées (γ) : *Trois courbes* (les Ni-Co, les Fe-Ni ascendants et les Fe-Ni descendants) se mettent sensiblement *sur la même ligne* et même les ferrocobalts se trouvent sur son prolongement. La conclusion est nette : Dans cette région des alliages *le point de Curie ne dépend que du moment supplémentaire. La grandeur du moment de spin n'intervient pas.*

Cet énoncé trouve une vérification dans le fait que, si l'on essaye d'extrapoler la courbe vers l'axe des points de Curie, on trouve que, quand le point de Curie tombe à zéro, il reste encore un petit moment supplémentaire positif ou autrement dit : *un corps magnétique* (*de la famille étudiée du fer bien entendu*) *dont le moment orbital ne dépasse pas ce minimum* ne peut avoir un point de Curie positif, *ne peut pas être ferromagnétique.*

Il est difficile de se prononcer sur la signification du petit moment supplémentaire constant sans liaison avec le point de Curie. Il pourrait servir à vaincre un champ moléculaire négatif de provenance cristalline, opinion qui est appuyée par l'observation suivante : $FeNi^3$ peut former ([9]) par un recuit prolongé entre 500 et 450° une surstructure, où les atomes de fer occupent probablement les nœuds d'un réseau cubique. Le moment augmente et tend à partir de 5,74 M_W de l'alliage trempé vers 6,04 M_W (d'après Spielmann, Strasbourg, inédit). Six magnétons de Weiss ($= 1\,M_B + 1\,M_W$) constituent la limite de moment pour l'alliage à 1 électron solitaire. L'augmentation du moment supplémentaire (porté dans la figure 4), en supposant que le point de Curie n'a pas changé d'une manière sensible, est donc en liaison avec la formation de la surstructure, ou autrement dit avec un phénomène cristallin.

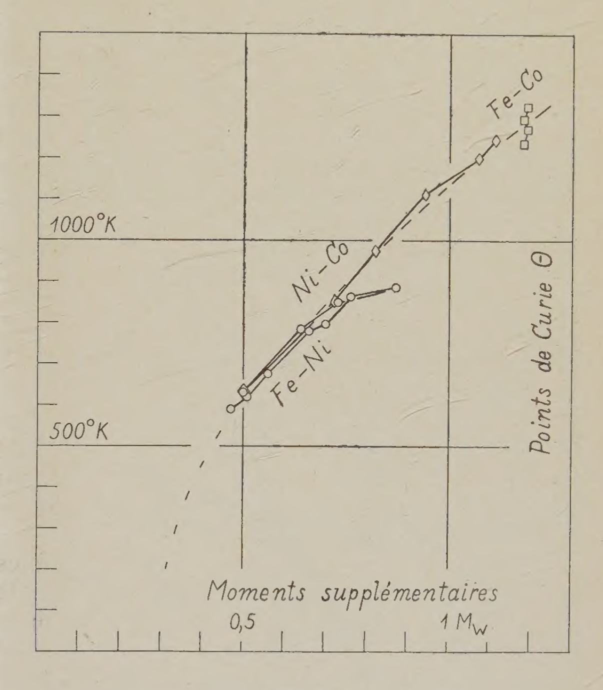


Fig. 4.

Pour chercher la relation entre le point de Curie et le moment supplémentaire, je rappelle ([10]) que j'ai considéré le point de Curie Θ comme résultant d'un certain nombre d'interactions N de l'atome considéré avec ses voisins, où l'intensité de cette interaction est représentée par le facteur F (de l'ordre de 300°). La relation proposée ([11]) alors était $\Theta = F\sqrt{N}$. On peut donc aussi porter le nombre des interactions ${}^{301}N$ en fonction du moment supplémentaire (*fig.* 5), calculé en adoptant une intensité moyenne ($F = 301$, le facteur caractéristique du fer). ${}^{301}N$ est donc proportionnel au carré des points de Curie ([12]).

La relation entre le nombre N des interactions

([8]) Ce réseau est remarquable par ces deux propriétés qu'un atome est entouré par un grand nombre (12) de voisins et que le rapport entre les distances aux voisins de la première couche (d) et à ceux de la seconde couche (e) est très grand, ($e/d = \sqrt{2}$), de sorte qu'une interaction avec les atomes de la seconde couche semble exclue.

([9]) *Voir* par exemple S. Kaya, *J. Fac. Sc.*, Hok. Imp. Univ., 1938, II, p. 29.

([10]) *J. de Physique*, 1933, IV, p. 109, 186, 427 et 501.

([11]) Qui s'est aussi vérifiée dans un grand nombre de cas pour les points de fusion; *voir* R. Forrer, *J. de Physique*, 1937, **8**, p. 241.

([12]) Il faudrait en réalité introduire l'intensité F caractéristique de chaque alliage qui, malheureusement, est inconnue. Pour le nickel $F = 315$, pour le cobalt $F = 287$ probablement, ce qui déplacerait les points sur le graphique de la figure 5, puisque, pour Ni, N devient 4 et pour Co, $N = 24$.

et le moment supplémentaire semble être linéaire :

$$N = (\mu_x - \mu_c) N_c. \quad (1)$$

L'extrapolation de la droite donne pour la part μ_c du moment orbital inefficace pour le point de Curie $\mu_c = 0{,}3\ M_W$ environ. La constante est $N_c = 20$, pour ces séries d'alliages; c'est-à-dire un moment supplémentaire de 1 M_W suffit pour la formation de 20 interactions.

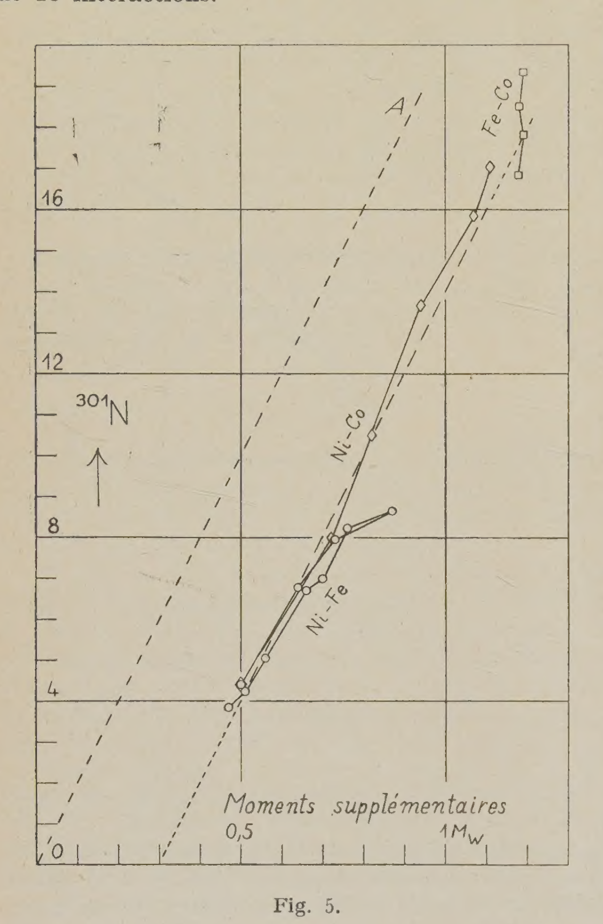


Fig. 5.

Nous traçons encore la droite OA parallèle à la courbe expérimentale qui donne la relation entre μ_x et N pour $\mu_c = 0$.

D. **Sur les deux conditions qui limitent le point de Curie.** — En appliquant la relation $\Theta = F\sqrt{N}$ à divers éléments et combinaisons ferromagnétiques, j'ai pu constater que N était souvent en liaison avec le nombre des voisins à la distance efficace. Ainsi le fer a six voisins suivant les axes du cube à la distance de 2,86 Å. Le nombre N, déduit du point de Curie, est le double ($N = 12$). On peut réaliser ces 12 interactions pour le fer en admettant que l'interaction se fait suivant des plans. On a ainsi quatre interactions dans chacun des trois plans (100), d'où $N = 12$. Ou autrement dit, entre deux voisins peuvent exister deux interactions. En désignant le nombre de voisins, situés à des distances efficaces, par V, on a $N = 2V$. Dans la première partie du Tableau II sont réunis les ferromagnétiques qui répondent à cette relation.

TABLEAU II.

		Θ	F	N	V
I. $N = 2V$	Fe	770°	301	12	6
	Co	1130	287	24	12
	$FeBe^2$ [13]	522	281	8	4
	FeS	329	301	4	2
	MnSb [14]	313	293	4	2
	MnB [15]	302	287	4	2
II. $N < 2V$	Ni	357	315	4	12
	$FeNi^3$	583	303	8	12
	Fe^3Ni^2	330	301	4	12
	MnAs	45	318	1	1
	Fe^2O^3FeO	580	302	8	6
	Fe^2O^3CuO	490	312	6	6

Par contre, dans un bon nombre de ferromagnétiques $N < 2V$ (*voir* la deuxième partie du Tableau II). Dans quelques cas on trouve $N = V$.

La relation générale entre le nombre des interactions et le nombre des voisins à distance efficace est donc

$$N \leqq 2V. \quad (2)$$

Le nombre des interactions est tout au plus égal au double du nombre des voisins.

On voit que $N < 2V$ (Tableau II) précisément dans le cas du nickel et des ferronickels où la relation (1) entre N et le moment orbital est valable.

Nous en tirons les conclusions suivantes :

La limite supérieure du point de Curie Θ est donnée par deux conditions fondamentalement différentes :

1° Si le nombre des voisins V à la distance efficace est grand et le moment orbital petit, c'est ce dernier qui fixe le point de Curie d'après la relation (1). Le point de Curie est limité par le moment orbital.

2° Si, par contre, le moment orbital est grand et V est petit, c'est le nombre des voisins V qui détermine Θ.

Nous pouvons exprimer ces deux conditions par la figure 6. Si le moment orbital μ_x est plus petit que μ_c, N ou Θ restent nuls, aucun ferromagnétisme n'est possible. Si μ_c est petit et V grand, le nombre des interactions reste sur la droite BC. Si μ_x est grand, N est limité par $N = 2V$ et nous restons sur une des droites horizontales. Le moment orbital nécessaire et suffisant pour créer le maximum d'interactions dans un réseau donné se trouve par la relation

$$(\mu_x - \mu_c) N_c = 2V, \quad (3)$$

(13) L. MISCH, *Zeit. für Phys. Chem.*, 1935, B, **29**, p. 42.
(14) M. Guillaud, Strasbourg, inédit.
(15) M. FALLOT et R. HOCART, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **203**, p. 1062.

le point figuratif se trouvant dans la figure 6 sur les intersections D.

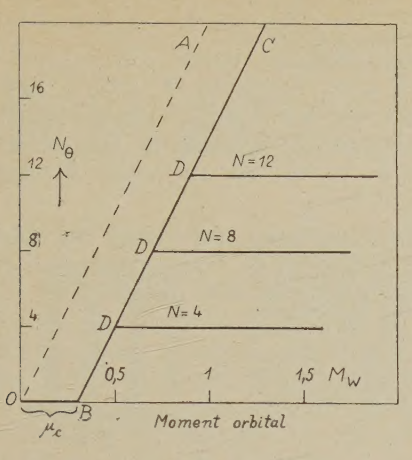


Fig. 6.

E. **Sur le moment orbital et le point de Curie de quelques alliages de fer.** — Nous allons maintenant porter dans la figure 7 le nombre des interactions ${}^{301}N$ $\left({}^{301}N \text{ est par définition égale à } \sqrt{\frac{\Theta}{301}}\right)$ en fonction du moment supplémentaire μ_x des alliages du fer qui cristallisent *dans le réseau du cube centré* (α), Fe-Pt, Fe-Ir, Fe-Ni, Fe-Co. Le moment orbital est celui déduit de la discussion du moment des alliages dans la Partie I. A titre d'indication nous reproduisons en lignes fines les courbes de la figure 5 relatives aux alliages Co-Ni et Fe-Ni du cube à faces centrées (γ).

Le *fer* (le point noir dans la figure 7) avec $\mu_x = 1$ et $N = 12$, est situé légèrement à droite de la ligne des Co-Ni. N est limité par la condition $N = 2\ V$ ($V = 6$).

Dans les fer-platine le moment supplémentaire et le point de Curie restent constants. (Mais nullement le moment total !) Les points figuratifs de ces alliages restent sur celui du fer pur. Il est à remarquer que dans ces fer-platine le moment de spin augmente jusqu'à 12,5 pour 100 et diminue jusqu'à 25 pour 100 at. Pt. Cette variation est sans influence sur Θ.

Le point figuratif de l'alliage homogène Fe-Ir à 4 pour 100 at. Ir, dont on a pu mesurer Θ, reste au voisinage du fer pur (*fig.* 7).

Dans les *ferronickels* Θ diminue légèrement jusqu'à 25 pour 100 at. Ni. (A partir de 10 pour 100 Ni, Θ résulte d'une extrapolation incertaine.) Cette diminution peut être attribuée à une diminution de l'intensité F avec $N = \text{const} = 12$. Le moment orbital par contre augmente et diminue, ce qui donne ce crochet de la figure 7 : Θ est limité par la condition $N \leqq 2\ V$.

Entre 25 et 33 pour 100 at. Ni, par contre, les points se placent sur la droite pointillée : Le nombre des interactions est limité par le moment orbital et $\mu_c = 0$. C'est-à-dire l'extrapolation du petit fragment de droite donne $\Theta = 0$ (puisque $N = 0$) pour $\mu_x = 0$, c'est-à-dire pour le moment de spin pur.

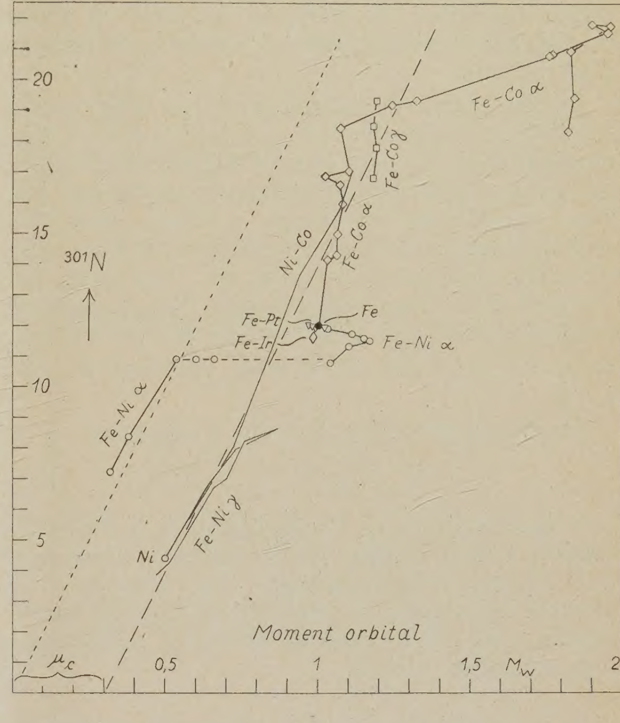


Fig. 7.

Dans les *ferrocobalts* α le moment supplémentaire et Θ augmentent, les points figuratifs restent à peu près sur la droite tracée par les Co-Ni. Le nombre N dépasse largement le nombre 12 donné par $N = 2\ V$. Le nombre des interactions augmente fortement pour chaque atome de cobalt introduit, ce qui n'est possible que sous condition que les courtes distances suivant les axes (111) deviennent des distances efficaces entre Co et Fe.

Entre 25 et 50 pour 100 at. Co par contre, le moment orbital augmentant rapidement, N est limité par le nombre des voisins à distance efficace.

En résumé, les deux termes μ_c et N_c de la relation $N = (\mu_x - \mu_c).N_c$ semblent être constants ($\mu_c = 0{,}3\ M_W$, et $N_c = 20$) dans le réseau du cube à faces centrées, où n'intervient comme distance efficace que la plus courte distance. Dans le réseau du cube centré (α) par contre, le petit bout de courbe des ferronickels (25-33 pour 100) semble indiquer que N_c a la même valeur ($N_c = 20$) que μ_c par contre est très variable.

F. **Projets d'expériences : les alliages isoélectroniques.** — Le moment supplémentaire a été obtenu (*voir* la Partie I) en retranchant du moment

total observé le moment de base qui est constitué du moment normal (par exemple $\mu_n = 0$ pour Ni, et $\mu_n = 1$ pour Co) et du moment d'activation ($A^s_d = \text{const} = 1/2$ pour les alliages à partir de Fe^3Co et Fe^3Ni). Ainsi la détermination du moment supplémentaire dépend de certaines hypothèses (variation du moment de base en raison de 1 M_B par électron solitaire et constance du moment d'activation).

On peut essayer de s'affranchir de ces inconvénients en étudiant les moments et points de Curie et leurs relations dans certaines séries d'alliages où le nombre moyen des électrons périphériques ne change pas. Nous appellerons ces alliages : alliages isoélectroniques. Dans une telle série le moment de base (spin) est alors constant et le point de Curie peut être comparé directement avec la variation du moment total. Une telle série peut être obtenue par exemple entre Co et FeNi où $\overline{Z}$ reste constant et égal à 27.

Ces expériences sont en train d'exécution.

G. **Conclusions.** — La discussion de la Partie I a conduit à la conclusion que le moment élémentaire des alliages ferromagnétiques est *composé* d'un moment de base, dû au spin, et d'un moment supplémentaire, dû à la rotation du sous-étage magnétique, donc de nature orbital.

1° La grandeur $\rho \frac{e}{m}$ des phénomènes gyromagnétiques peut être calculée *a priori*, si le moment orbital est parallèle à celui du spin. Si spin et orbite sont couplés dans un certain angle, la valeur calculée est une limite supérieure. Les valeurs expérimentales sont en effet inférieures à la valeur calculée et l'atteignent presque dans certains cas. *Les phénomènes gyromagnétiques confirment ainsi la décomposition proposée.* Mais la question du couplage spin-orbite se pose.

2° La loi d'approche de P. Weiss

$$\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{a}{H}\right)$$

peut être considérée comme conséquence de l'existence des deux moments de nature différente, si l'on admet que les champs intenses rapprochent le moment orbital du moment de spin et si ces deux moments se repoussent en raison inverse de leur écart angulaire.

3° Dans les alliages du réseau du cube à faces centrées *les points de Curie dépendent directement du moment orbital et sont indépendants du moment de spin.* Il en résulte qu'aucun de ces alliages ne pourrait être ferromagnétique sans moment orbital. Une petite fraction du moment orbital semble être compensée par des phénomènes cristallins et devrait être retranchée de celle qui est disponible pour la production du point de Curie. Cette partie compensée varie en effet avec la surstructure.

4° On démontre que le point de Curie qui est considéré comme résultant des interactions électroniques entre voisins à des distances efficaces est limité de deux manières différentes. Si le nombre des voisins est grand, c'est *la grandeur du moment orbital qui détermine le point de Curie.* Si par contre le moment orbital est en excès, le point de Curie est déterminé par la propriété que le nombre des interactions ne peut dépasser le double du nombre des voisins.

Dans les alliages du fer, du cube centré, où le nombre des voisins à la distance efficace est relativement petit ($V = 6$) et le moment orbital relativement grand, le point de Curie dépend surtout du nombre des voisins, il reste pratiquement constant. Dans les Fe-Co, par contre, Θ augmente parceque les courtes distances occupées par Fe-Co deviennent efficaces; dans les ferronickels de 25 à 33 pour 100 Ni, le moment supplémentaire étant petit, c'est sa grandeur et non le nombre des voisins qui limite le phénomène.

Manuscrit reçu le 7 août 1939.